I.

DAS VERHALTEN DES SUCCINIMIDS

BEI DER

ELEKTROLYTISCHEN REDUKTION.

II.

ÜBER DIE URSACHE

DER

SPONTANEN DEPRESSION DES KATHODENPOTENTIALS

BEI DER

ELEKTROLYSE VERDÜNNTER SCHWEFELSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT AM 13. MÄRZ 1905

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

VON

BRUNO EMMERT

AUS KARLSTADT A. M.

WÜRZBURG.

DRUCK DER KGL. UNIVERSITÄTSDRUCKEREI VON H. STÜRTZ.

1905.

MEINER LIEBEN MUTTER

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Nachstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg in der Zeit vom November 1903 bis März 1905 auf Veranlassung des

Herrn Professor Dr. J. Tafel

ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. J. Tafel auch an dieser Stelle für die freundliche Unterstützung, welche er mir in reichem Masse bei meiner Arbeit zu teil werden liess, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

I.

Das Verhalten des Succinimids bei der elektrolytischen Reduktion.

Bei der elektrolytischen Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung ist, wie Tafel und Naumann gezeigt haben[1], der günstige Verlauf der Reduktion in erster Linie von der kathodischen Überspannung der verwandten Metallkathoden abhängig. Es lassen sich deshalb schwer reduzierbare Substanzen nur an Kathoden von Quecksilber und Blei, höchstens noch an Kadmium oder Zinn reduzieren. Ebenso steht mit der durch die Stromdichte erhöhten Überspannung in Zusammenhang, dass sich das von Tafel und Naumann allein daraufhin genauer untersuchte Kaffein an polierten und rauhen Kathoden etwas besser reduzieren lässt als an präparierten. Ferner verläuft beim Kaffein vielleicht auch in Folge der höheren Überspannung die Reduktion in verdünnter Säure rascher als in konzentrierter.

Anders verhält sich in mancher Beziehung das Succinimid[2]. Es lässt sich zwar auch nur an den Metallen mit der höchsten Überspannung Quecksilber, Blei und Kadmium reduzieren; im übrigen aber deckt sich sein Verhalten mit dem von Tafel und

---

1) Zeitschr. f. phys. Ch. **50**, 713 (1905).

2) Die Reduktion des Succinimids geschieht in Schwefelsäure fast ausschliesslich nach der Gleichung

$$C_4H_5O_2N + 4H = C_4H_7ON + H_2O$$

unter Bildung von Pyrrolidon und nur ein verschwindend kleiner Teil geht unter gewöhnlichen Bedingungen unter Aufnahme von 8 Wasserstoffatomen in Pyrrolidin über. Berichte der deutsch. chem. Ges. 33, 2224 (1900).

Naumann am Kaffein gefundenen Verhalten nur teilweise. Tafel und Naumann haben schon beobachtet, dass (wenigstens in doppelnormaler Schwefelsäure) die Reduktion des Succinimids besser an präparierten Kathoden verläuft, wie an rauhen; ferner dass an glatten Bleikathoden die Reduktion in 50%iger Schwefelsäure energischer vor sich geht, wie in 10%iger Säure.

Noch eine andere Verschiedenheit zeigte das Succinimid dem Kaffein gegenüber. Elektrolysiert man reine Schwefelsäure an Bleikathoden bis zu konstant gewordenem Kathodenpotential und fügt dann eine geringe Menge Kaffein zu, so steigt das Kathodenpotential, fällt aber, wenn grössere Mengen Kaffein zugesetzt werden. Durch Zugabe von Succinimid wird das Kathodenpotential wenigstens an den bis jetzt allein verwandten Blei- und Quecksilberkathoden stark und dauernd erhöht.

Die Beobachtungen, welche von Tafel und Naumann am Succinimid gelegentlich gemacht und nicht weiter verfolgt worden sind, lassen dasselbe als eine Art Gegenstück zum Kaffein erscheinen, und ich habe daher auf Anregung von Herrn Professor Tafel die Aufgabe übernommen, die Verhältnisse am Succinimid einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Ausser zu einer vollkommenen Bestätigung der früheren Resultate kam ich der Hauptsache nach zu folgenden Ergebnissen:

1. Die Reduktionswirkung rauher Bleikathoden auf Succinimid nimmt bei steigender Säurekonzentration von 10 bis zu 30%iger Schwefelsäure nur langsam zu; dann aber steigt die Stromausbeute in schnellem Tempo bis zu 60%iger Schwefelsäure, um von hier ab rapide zu fallen.

2. Bei Anwendung von 10, 20 und 30%iger Schwefelsäure liegt das Maximum der Stromausbeute am Anfang des Reduktionsversuches; bei höher prozentigen Säuren tritt es erst nach einer halben Stunde ein.

3. Rauhe und polierte Bleikathoden verhalten sich gleich, wenigstens konnte das für 20 und 50%ige Säure konstatiert werden.

4. An präparierten Kathoden geht die Reduktion des Succinimids schneller von statten, wie an glatten. Von besonderem Einfluss ist dabei die Stärke der Präparierung.

5. An Kathoden, welche mit elektrolytisch reduziertem Bleisuperoxyd lose bedeckt sind, können im Gegensatz zu deren Wirkung bei Kaffein sehr wesentlich höhere Stromausbeuten erzielt werden, als an glatten Elektroden.

6. Auch bei den Bleischwammkathoden tritt in 50%iger Schwefelsäure eine bessere Wirkung auf, wie in 20%iger Säure.

7. Das oben erwähnte Verhalten des Kathodenpotentials, durch die Succinimidzugabe dauernd erhöht zu werden, fand eine Erklärung darin, dass sowohl Succinimid, wie das durch die Reduktion des Succinimids gebildete Pyrrolidon das Kathodenpotential einer Bleikathode erhöhen.

Aus diesen experimentellen Ergebnissen muss der Schluss gezogen werden, dass sich Kathodenmaterial und Schwefelsäure am Reduktionsvorgange chemisch beteiligen. Daneben spielt natürlich auch die Überspannung eine hervorragende Rolle.

Experimenteller Teil.

I. Das Arbeitsverfahren.

Zur Messung des Kathodenpotentials wurde die von Tafel beschriebene Schaltung[1]) gebraucht. In den Arbeitsstromkreis wurde ausser einem Wasserstoffvoltmeter die loc. cit. Fig. 7 abgebildete Zelle mit horizontaler Kathode eingeschaltet. Der im Wasserstoffvoltmeter und in der Reduktionszelle entwickelte Wasserstoff wurde in bestimmten Zwischenräumen 1 oder 2 Minuten lang in den Büretten der von Tafel konstruierten pneumatischen Wanne[2]) aufgefangen. Die Differenz v—z des im Voltmeter entwickelten Wasserstoff v und des in der Zelle entwickelten z, ergibt den in der Zelle zur Reduktion verbrauchten Wasserstoff. $\frac{(v-z) \cdot 100}{v}$ ist der zur Reduktion des Succinimids verwandte Anteil des Stroms in Prozenten. Ferner wurde alle 2, später

[1]) Zeitschr. f. phys. Ch. **50**, 662 (1905). Vgl. auch Zeitschr. f. phys. Ch. **50**, 725 (1905).

[2]) Ber. **33**, 2219 (1900).

alle 3, 10 oder 20 Minuten die elektromotorische Kraft ε der Kette: Bleikathode — Schwefelsäure — Merkurosulfatdoppelnormalelektrode abgelesen. Um hieraus die Überspannung δ bezogen auf eine reversible Wasserstoffelektrode zu erhalten, muss ich von ε 0,674 Volt abziehen, also $\delta = \varepsilon - 0{,}674$ Volt. Bei Anwendung nicht doppelnormaler Säuren muss noch dem Diffusionsstrom Rechnung getragen werden. Da dies nicht genau möglich ist, gebe ich in allen Fällen den direkt beobachteten Wert ohne Korrektur als Kathodenpotential und zwar als positive Zahl an.

Bei jeder Reduktion wurde etwa 10 Minuten nach Beschickung des Anodenraumes, während welcher Zeit sich die poröse Tonzelle mit der Säure durchdrängt hatte, 50 ccm Schwefelsäure in den Kathodenraum eingefüllt und dann der Strom geschlossen. So konnte einerseits konstatiert werden, ob der Apparat wasserstoffdicht zusammengesetzt war, da nur in diesem Falle Reduktionszelle und Wasserstoffvoltmeter die gleiche Gasmenge lieferten; andererseits wurde auf diese Weise die Potentialdifferenz der reinen Schwefelsäure gegen die Bleikathode, welche stets nach 10 bis 20 Minuten annähernd konstant wurde, ermittelt. Dann wurde der Strom unterbrochen, 40 ccm (bei späteren Versuchen mit Bleisuperoxyd 30 ccm) herausgenommen und stets 2,5 g Succinimid, welches ungefähr eine Stunde[1]) vorher in 35 (25) ccm Schwefelsäure gelöst war, hinzu gefügt und mit 5 ccm Säure nachgespült, so dass der Kathodenraum wieder 50 ccm enthielt. Der Durchmesser der Kathodenfläche betrug stets 57 mm, die Fläche selbst also 25,52 qcm, die Stromstärke 2,5 Ampère, die Temperatur 16 bis 21,5 Grad Anoden- und Kathodenraum waren bei allen Versuchen mit Schwefelsäure gleicher Konzentration gefüllt.

Die verwendete Schwefelsäure war wie von Tafel bebeschrieben[2]), gereinigt und mit Leitfähigkeitswasser verdünnt worden. Das Succinimid war dreimal im Wasserstoffstrom aus Glasgefässen teilweise unter vermindertem Druck destilliert worden.

---

1) Die Lösung des Succinimids braucht bei Anwendung verdünnter Säure bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit. Um sicher die Lösung jedesmal im gleichen Zustande zu haben, wurde die Zeit bei allen Versuchen gleich gewählt.

2) Zeitschr. f. phys. Ch. **50**, 664 (1905).

II. Versuche an rauhen, polierten und präparierten Bleielektroden.

A. An rauhen Kathoden.

Da Naumann[1]) gefunden hatte, dass die Reduktion von Succinimid an rauhen Elektroden besser in 50%iger Schwefelsäure, wie in 10%iger vor sich geht, so wurde zunächst untersucht, ob bei kontinuierlich wachsender Konzentration der Schwefelsäure auch die Stromausbeute gleichmässig verbessert wird, oder ob beim Überschreiten einer gewissen Konzentration die Ausbeute sprungweise steigt. Es wurden Versuche in 10, 20, 30, 35, 40, 50, 55, 60, 65 und 70%iger Schwefelsäure angestellt. Die Kathode wurde vor jedem Versuch mit gereinigtem[2]) Seesand abgerieben,

Tabelle I.

Zeit	10%	20%	30%	35%	40%	50%	55%	60%	65%	70%
1	6,7	8,6	9,7	13,1	10,6	11,7	15,5	17,9	12,3	0,0
5	4,7	8,6	7,9	10,5	12,5	14,3	22,6	28,0	22,1	9,4
10	4,7	7,9	9,3	13,1	18,6	19,8	29,0	32,2	22,1	10,3
15	4,7	8,0	10,1	15,9	20,6	23,7	30,2	32,5	22,9	10,5
20	4,7	8,0	10,2	17,0	20,9	25,4	30,8	34,2	23,0	11,4
25	4,6	8,3	10,4	17,5	20,9	26,2	31,1	35,6	21,1	11,2
30	4,5	8,3	10,6	17,8	20,9	26,5	31,1	35,6	21,3	11,2
35	4,45	8,1	10,6	17,8	20,7	26,4	31,1	35,4	21,0	11,0
40	4,45	8,0	10,4	17,8	20,4	26,1	31,1	34,8	21,0	11,2
45	4,2	8,0	10,4	17,8	20,3	25,6	30,8	34,6	20,3	11,2
50	4,2	7,9	10,3	17,6	20,1	25,4	30,2	34,5	20,3	11.2
55	4,2	7,9	10,2	17,2	19,9	25,0	29,9	33,9	20,3	11,0
60	4,0	7,4	9,5	16,9	19,5	24,4	29,4	33,9	20,1	10,7

1) Naumann, Dissertation Würzburg 1904, S. 52.

2) Am Anfang der Arbeit wurde dieser Punkt nicht genügend beachtet und die Kathoden mit ungereinigtem Seesand abgerieben. Infolgedessen fielen bei einer ganzen Serie von Versuchen die Resultate um einige Prozente zu niedrig aus, stimmten bei gleichen Versuchsbedingungen nicht überein und waren deshalb unbrauchbar. Erst als die Kathoden mit Seesand abgerieben wurden, welcher mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht und dann mit Wasser gewaschen worden war, kam ich zu brauchbaren Resultaten.

abgespült und getrocknet. Die meisten Versuche wurden mehrmals in der gleichen Weise ausgeführt. Die folgende Tabelle gibt in Prozenten die Nutzeffekte, welche bei den verschieden konzentrierten Säuren erhalten wurden, in Zeiträumen von 5 zu 5 Minuten wieder. Die Temperatur betrug zwischen 16 und 21 Grad.

Vergleicht man die nach der ersten halben Stunde beobachteten Werte, so zeigt sich, dass die Reduktionen mit 10, 20 und 30%iger Säure schlecht verlaufen, und die Ausbeute von der 10 zur 30%igen Säure um weniger (6%) steigt als beim Übergang von 30 zu 35%iger Säure (7%). Weiter steigt die Ausbeute bei zunehmender Konzentration in schnellem Tempo bis zur 60%igen Säure, um dann wieder rapide zu fallen. An rauhen Kathoden lässt sich also Succinimid am vorteilhaftesten in 60%iger Schwefelsäure reduzieren.

Noch eine weitere Erscheinung fällt in der Tabelle auf. Während bei der 10 und 20%igen Säure das Maximum der Ausbeute am Anfang der Reduktion liegt, befindet es sich bei der 40 bis 70%igen Säure etwa am Ende der ersten halben Stunde. Bei den mittelmässig konzentrierten Säuren — der 30 und 35%igen — sind beide Maxima, das am Anfang und das nach einer halben Stunde, vorhanden; doch ist das zweite Maximum bei der 30%igen Schwefelsäure noch flach, während es bei der 35%igen Säure schon ausgeprägt ist. Es bilden also diese Konzentrationen gewissermassen einen Übergang. In der 70%igen Säure beginnt merkwürdigerweise der Nutzeffekt mit 0,0% (bei einem anderen Versuch mit 0,5%) und steigt dann schnell an. Das zeitliche Ansteigen des Nutzeffekts in höher prozentigen Säuren ist um so auffälliger, da beim Kaffein die Ausbeute in erster Annäherung der noch nicht reduzierten Substanzmenge proportional ist. Es bleibt daher für solche Substanzen der Quotient $\frac{\text{Nutzeffekt}}{\text{Konzentration}} = K$, während einer Reduktion sich etwa gleich. Bilden wir dagegen K für Succinimid in 50%iger Schwefelsäure, wobei unter Konzentration die im Liter noch vorhandene Substanzmenge zu verstehen sei, so erhalten wir

Tabelle II.

Zeit	K	Zeit	K
1	0,234	40	0,606
5	0,290	50	0,618
10	0,405	60	0,630
15	0,494	70	0,624
20	0,540	80	0,624
25	0,570	90	0,624
30	0,590		

K steigt also eine Stunde lang, um dann sehr gut konstant zu werden.

Als merkwürdige Erscheinung sei noch erwähnt, dass in der 65 und 70%igen Säure die Bildung der Wasserstoffblasen eine andere ist, wie bei den weniger konzentrierten Säuren. Während nämlich bei der 10 bis 55%igen Säure zahllose kleine Blasen, die schnell aufsteigen, die darüberstehende Flüssigkeit weiss und undurchsichtig machen, bilden sich bei der 70%igen Säure einzelne grosse Blasen, welche lange an der Kathode hängen bleiben und erst, wenn sie eine ziemliche Grösse erreicht haben, einzeln aufsteigen. Die Kathodenflüssigkeit bleibt dabei klar. Bei der 65%igen Säure sind diese Blasen schon kleiner. Bei der 60%igen Säure sind grosse Blasen nur ganz kurze Zeit nach Stromschluss wahrnehmbar. Vielleicht besteht irgend ein Zusammenhang zwischen dieser anormalen Blasenbildung und der starken Abnahme des Nutzeffekts beim Übergang zu den höchsten Säurekonzentrationen.

B. Versuche an polierten und präparierten Kathoden.

Der Einfluss der Bleioberfläche auf die Reduktion des Succinimids wurde durch Anwendung polierter und präparierter Bleikathoden, in 20 und 50%iger Schwefelsäure genauer untersucht. Die polierten Kathoden wurden, wie von Tafel[1]) angegeben, durch Glätten einer Bleiplatte mit einem Achatpistill und Öl und darauffolgendes Reiben mit Öl und Watte, zuletzt nur mit Watte

[1]) Zeitschr. f. phys. Ch. **50**, 691 (1905).

erhalten; das Öl wurde durch längeres Liegen in Äther, der mehrmals gewechselt wurde, entfernt. Zur Präparation wurden rauh geriebene Bleikathoden eine halbe Stunde mit 2 Ampère pro qdm oxydiert, dann in kochendes Wasser gebracht und mit Alkohol übergossen. Jeder Versuch wurde wenigstens einmal wiederholt. Die Versuche an polierten Bleikathoden stimmten bei Wiederholungen gut miteinander überein. Ebenso stimmten sie innerhalb der Versuchsfehler mit den an rauhen Kathoden in gleich konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen Resultaten überein, wie Tabelle III zeigt, in der ich je einen Versuch an rauh geriebener und polierter Kathode zuerst in 20%iger Schwefelsäure, dann in 50%iger zusammengestellt habe.

Tabelle III.

Zeit	20% H_2SO_4		50% H_2SO_4	
	rauh	poliert	rauh	poliert
1	8,6	8,6	11,7	10,3
5	7,0	7,5	14,3	15,4
10	7,9	8,1	19,8	21,2
15	8,0	8,4	23,7	25,3
20	8,3	8,4	25,4	26,2
25	8,3	8,4	26,2	27,0
30	8,3	8,4	26,5	27,4
35	8,1	8,3	26,4	27,4
40	8,0	8,0	26,1	27,2
45	8,0	8,0	25,6	26,5
50	7,9	7,7	25,4	26,1
55	7,9	7,7	25,0	26,0
60	7,4	7,5	24,4	26,0

Die Nutzeffekte an präparierten Kathoden waren bei gleicher Säurekonzentration besser als an rauhen und polierten, stimmten aber unter sich nicht gut überein. In der folgenden Tabelle sind die Nutzeffekte je eines der Versuche in 20 und 50%iger Schwefelsäure an präparierten Kathoden wieder gegeben. Ich wählte beide Mal den Versuch aus, welcher mit der besten Stromausbeute verlief.

Wie an rauhen, so tritt auch wieder an polierten und präparierten Kathoden in 50%iger Schwefelsäure das Maximum des

Nutzeffekts nach einer halben Stunde ein, während es in 20%iger Säure wieder am Anfang liegt.

Tabelle IV.

Zeit	20% H_2SO_4	50% H_2SO_4
1	30,8	21,5
5	17,5	26,2
10	14,1	30,1
15	13,6	34,0
20	13,6	35,1
25	13,3	35,6
30	13,3	35,4
35	13,3	35,3
40	13,3	35,0
45	13,3	33,7
50	13,3	33,2
55	13,3	32,5
60	13,3	31,6

C. Kathodenpotentiale bei den vorangehenden Versuchen.

Bei allen bis jetzt beschriebenen Versuchen konnte ich konstatieren, dass nach Zufügung der Succinimidlösung das Kathodenpotential innerhalb einiger Minuten einen Wert annimmt, welcher mehrere hundertel Volt höher liegt, als das Potential der Bleikathode in reiner Schwefelsäure. Im Laufe der weiteren Reduktion stieg dann das Kathodenpotential in viel langsamerem aber nicht immer gleichmässigem Tempo weiter. Natürlich sind der anfänglich schnellere und der später langsamere Anstieg nicht scharf voneinander zu trennen; doch lässt sich sagen, dass das erste schnellere Ansteigen des Kathodenpotentials fast immer innerhalb 10 Minuten als vollendet gelten kann. Bedingt ist es in erster Linie dadurch, dass eine Bleikathode gegen reine Schwefelsäure eine andere Überspannung hat, wie gegen eine Lösung von Succinimid in Schwefelsäure. Sprungweise kann bei meinen Versuchen die Erhöhung deshalb nicht eintreten, weil die zugefügten 40 ccm Succinimidlösung sich mit den in der Zelle befindlichen 10 ccm Schwefelsäure mischen müssen und das Succinimid bis an die

Bleiplatte vordringen und dort erst seine Wirkung auf das Blei ausüben muss. Im folgenden verstehe ich unter U_{10} den Unterschied zwischen dem in reiner Schwefelsäure gefundenen Kathodenpotential und demjenigen, das ich ablese, wenn das Succinimid zugefügt und der Versuch 10 Minuten im Gang ist. Natürlich haben diese Zahlen etwas Willkürliches an sich und drücken nicht völlig das aus, was sie sollen, da nach 10 Minuten ein Teil des Succinimids reduziert ist. Es soll daher hier nur gesagt werden, dass U_{10} bei den verschiedenen Versuchen zwischen + 0,095 und + 0,038 Volt betrug und bei denjenigen Versuchen am kleinsten war, bei welchen die Reduktion mit dem grössten Nutzeffekt verlief.

So war

U_{10} bei rauher	Kathode in 10% H_2SO_4	= + 0,095	
„ „ „	„ „ 50% „	= + 0,055 und + 0,048	
„ „ präparierter	„ „ 50% „	= + 0,040 „	0,038.

Natürlich war bei den vorangehenden Versuchen, bei gleicher Konzentration der Schwefelsäure das Kathodenpotential der präparierten Kathode immer niedriger als bei rauhen und polierten.

Bei den höchst konzentrierten der angewendeten Säuren (in der 60, 65 und 70%igen) war das Kathodenpotential nicht zu bestimmen, da wahrscheinlich infolge der schon erwähnten Blasenbildung der Meniskus des Kapillarelektrometers sehr stark schwankte.

D. Reduktion an einer besonders gut präparierten Kathode.

Da die Ausbeuten an präparierten Kathoden soviel besser waren als an rauhen und polierten, und da die Art der Präparierung von grossem Einfluss zu sein schien — es wäre sonst nicht einzusehen, warum die an präparierten Kathoden gefundenen Nutzeffekte nicht unter sich übereinstimmen — so wurde ein Versuch an einer besonders intensiv präparierten Bleiplatte gemacht. Es wurde zu diesem Zweck die rauh geriebene Kathode 20 Minuten lang in 20%iger Schwefelsäure mit 2 Ampère pro qdm oxydiert und dann 10 Minuten lang reduziert. Dies wurde noch weitere dreimal wiederholt und dann die Bleiplatte 30 Minuten oxydiert, in heisses Wasser getaucht, mit Alkohol übergossen und getrocknet.

Die Succinimidreduktion ergab an dieser Kathode in 20%iger Schwefelsäure nach den Zeiten der ersten Kolumne die in der zweiten Kolumne stehenden Nutzeffekte. Zum Vergleich sind der Tabelle die an der bestreduzierenden, auf gewöhnliche Weise präparierten Kathode gewonnenen Resultate in der dritten Kolumne

Tabelle V.

Zeit	Nutzeffekt der stark präpar. Kathode	Nutzeffekt der einfach präp. Kathode
1	34,5	31,8
5	26,6	17,5
10	22,2	14,1
15	21,3	13,6
20	20,7	13,6
25	19,9	13,3
30	19,4	13,3
35	18,8	13,3
40	18,5	13,3
50	17,8	13,3
60	17,3	13,3
70	17,0	13,3
80	16,2	13,3
100	15,3	13,3

beigefügt. Es sind an der stark präparierten Kathode die Nutzeffekte bedeutend höher, wie an der einfach präparierten. Es ist dies umso beachtenswerter, da natürlich das Kathodenpotential der stark präparierten Bleikathode in reiner 20%iger Schwefelsäure niedriger war, als das Potential der einfach präparierten.

U_{10} betrug in diesem Versuch —0,002 Volt, hatte also zum ersten Mal einen negativen Wert.

III. Versuche mit Succinimid an Bleischwamm.

A. Ein einleitender Versuch in 20 prozentiger Säure.

Da sich im Vorhergehenden ergeben hatte, dass schwammiges Blei bei der Succinimidreduktion den Nutzeffekt stark erhöht, so

lag der Versuch nahe, ob sich nicht vielleicht das Succinimid mit besonders hohen Nutzeffekten an durch Reduktion von Bleisuperoxyd erhaltenem, fein verteiltem Blei reduzieren lasse. Zu diesem Zwecke wurden 7,5 g Bleisuperoxyd auf einer rauhen Bleikathode gleichmässig aufgetragen. Darauf wurde die elektrolytische Zelle zusammengesetzt, 50 ccm 20%ige Schwefelsäure eingefüllt und elektrolysiert. Nachdem alles Bleisuperoxyd reduziert war, was daran zu erkennen war, dass dann Wasserstoffvoltmeter und Zelle die gleiche Wasserstoffmenge entwickelten, wurde der Strom unterbrochen, 30 ccm Schwefelsäure herausgesaugt, 25 ccm der Lösung von Succinimid in 20%iger Schwefelsäure einfliessen lassen, mit 5 ccm Säure nachgespült, und die Reduktion wieder in Gang gesetzt. Es verlief schon bei diesem Versuch die Reduktion mit viel besseren Nutzeffekten als in allen Fällen, bei denen früher in 20%iger Schwefelsäure reduziert wurde. Tabelle VI gibt ein Bild des Verlaufs.

Tabelle VI.

Zeit	Nutzeffekt	Zeit	Nutzeffekt
1	31,6	50	31,1
5	36,8	60	29,5
10	36,8	70	27,5
20	35,6	80	26,1
30	34,5	90	24,8
40	32,9		

Das zu diesem vorläufigen Versuche gebrauchte Bleisuperoxyd wurde durch Ausfällen kalter Bleiacetatlösung mit Bromwasser erhalten. Wie sich bald zeigen wird, ist diese Methode nicht günstig, auch abgesehen davon, dass sich das mitgebildete Bleibromid kaum entfernen lässt.

B. Hauptversuche in 20prozentiger Schwefelsäure.

Die folgenden Versuche wurden ganz ähnlich, wie der vorangehende angestellt. Nur wurden 2 g eines hierzu besonders geeigneten Bleisuperoxyds, dessen Darstellung in einem der folgenden

Abschnitte beschrieben wird, möglichst gleichmässig auf der rauh geriebenen Kathode verteilt. Elektrolysiert wurde in 20%iger Schwefelsäure. Am Ende eines solchen Versuchs war die Kathode mit einem höchst porösen Bleischwamm bedeckt, aus dem beim Aufdrücken mit einem Glasstabe reichliche Mengen Wasserstoff entwichen. Über den Verlauf eines von zahlreichen derartigen Versuchen, welche ähnlich verliefen, geben die folgenden Tabellen Aufschluss.

In der ersten Tabelle ist die Reduktion des Bleisuperoxyds dargestellt, in der zweiten die des Succinimids. In der ersten (Tabelle VII) sind nur die Nutzeffekte unter N und die Kathodenpotentiale unter ε aufgeführt, in der zweiten (Tabelle VIII) ausserdem unter C die zu dem betreffenden Zeitpunkt noch vorhandene Konzentration, ferner unter K der Quotient $\frac{\text{Nutzeffekt}}{\text{Konzentration.}}$

Zunächst zeigt sich, dass der Nutzeffekt in jedem Momente der noch vorhandenen Succinimidmenge proportional ist; denn K zeigt wenigstens am Anfange eine so hohe Konstanz als sich in Anbetracht der Versuchsfehler nur erwarten lässt. Später ist die Konstanz weniger befriedigend. Es erklärt sich dies vollkommen genügend daraus, dass die noch vorhandene kleine Succinimidmenge nicht mehr genau bestimmt werden kann.

Tabelle VII.

Zeit	N	ε
1	97,8	1,315
10	98,9	1,200
18	98,9	1,642
20	59,6	1,735
30	3,7	1,790
40	1,0	1,785
45	0,5	1,785
50	0,0	1,785
60	0,0	1,785
65	0,0	1,785

Tabelle VIII.

Zeit	C	N	K	ε
1	49,45	67,8	1,37	1,740
5	47,35	63,7	1,35	1,755
10	44,80	61,3	1,37	1,755
20	40,20	55,2	1,37	1,760
30	36,10	49,5	1,37	1,772
40	32,40	44,5	1,37	1,780
50	29,25	40,0	1,37	1,780
60	26,40	36,2	1,37	1,783
70	23,50	32,5	1,38	1,785
80	21,10	28,0	1,33	1,788
100	17,15	22,7	1,32	1,792
120	14,05	17,0	1,21	1,795
160	9,95	12,8	1,29	—
200	6,45	7,7	1,19	1,798
240	4,95	5,0	1,01	1,802
300	2,20	3,4	1,55	1,820
360	0,95	1,6		1,840
430		0,8		1,855

U_{10} nimmt bei diesem Versuch einen deutlich negativen Wert = — 0,030 an. Eine Erklärung hierfür soll am Schluss der Abhandlung gegeben werden.

Bei derartig ausgezeichneten Nutzeffekten, wie wir sie in der Tabelle finden, lag die Frage nahe, ob auch jetzt noch das Succinimid so gut wie ausschliesslich nach der Gleichung:

$$C_4H_5O_2N + 4\,H = C_4H_7ON + H_2O \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 1$$

zu Pyrrolidon reduziert wird, oder ob jetzt vielleicht nach der Gleichung:

$$C_4H_5O_2N + 8\,H = C_4H_9N + 2\,H_2O$$

grössere Mengen Pyrrolidin entstehen. Daher wurden zwei Versuche zu Ende geführt und nach der graphischen Methode von Tafel der verbrauchte Wasserstoff bestimmt. Es ergaben sich für den einen Versuch 0,3938 g, für den andern 0,4104 g Wasserstoff berechnet auf 10 g Succinimid, während die theoretische Menge nach der Gleichung (1) 0,4040 g ist. Daraus ergibt sich, dass auch jetzt noch fast nur Pyrrolidon entsteht.

Einfluss der Verteilung des Bleisuperoxyds.

Bei einem Versuch, welcher sonst genau wie die eben beschriebenen ausgeführt wurde, sorgte ich absichtlich für eine schlechte Verteilung der 2 g Bleisuperoxyd, so dass die Bleiplatte an drei Stellen frei lag. Wie Tabelle IX zeigt, wurden dabei die Nutzeffekte fast nicht herabgedrückt.

Tabelle IX.

Zeit	Nutzeffekt	Zeit	Nutzeffekt
1	[53,8]	30	50,1
5	60,5	40	44,0
10	58,6	60	37,9
20	53,9		

Abhängigkeit der Reduktion von der Menge des Bleisuperoxyds.

Auch von der Menge des Bleisuperoxyds scheint die Reduktionswirkung innerhalb gewisser Grenzen wenig abhängig zu sein, denn bei einer Reduktion an 10 g reduziertem Bleisuperoxyd statt der oben angegebenen 2 g in 20%iger Schwefelsäure erhielt ich folgende Resultate:

Tabelle X.

Zeit	Nutzeffekt	ε
1	62,0	1,580
5	67,8	1,610
10	64,3	1,610
20	59,5	1,620
30	51,1	1,635
50	42,8	1,655

Diese auf den ersten Blick befremdende Tatsache lässt sich entweder so erklären, dass das Succinimid gar nicht in die tieferen Bleischwammschichten eindringt, oder so, dass zwar die Vermeh-

rung des Bleischwammes an sich den Nutzeffekt vermehren würde, dass aber eine solche Vermehrung das durch die Vergrösserung der Bleioberfläche stark herabgedrückte Kathodenpotential ε nicht zulässt.

Einfluss von Fremdmetallen.

Verunreinigungen scheinen auf die Reduktion an Bleischwammkathoden von relativ sehr kleinem Einfluss zu sein. Nachweisen konnte ich dies vom Eisen. Die Kathode war mit 2 g Bleisuperoxyd bedeckt. Nachdem die Reduktion einige Zeit im Gang war, wurde verschiedene Male Eisen als Lösung von Eisenammoniumalaun, welche im ccm 1 mg Eisen enthielt, zugesetzt. Bei einem Zusatz von 0,5 mg Eisen konnte ich überhaupt keine Änderung bemerken. Zwei weitere Milligramm setzten den Nutzeffekt nur für einige Minuten schwach herab. Erst der Zusatz von zusammen 7,5 mg Eisen konnte den Nutzeffekt dauernd um einen kleinen Betrag herabsetzen; doch ist dies wohl grossenteils auf Rechnung der Verdünnung mit 7,5 ccm Wasser zu setzen, welche mit dem Eisen herein kamen. An einer rauhen Kathode dagegen wurde die Ausbeute durch zusammen 1 mg Eisen etwa auf die Hälfte gebracht.

Aber nicht nur kleine Verunreinigungen vermag der Bleischwamm unschädlich zu machen. Es gelang auch eine Reduktion in 20%iger Säure an einer Zinnplatte die mit Bleischwamm aus 2 g Bleisuperoxyd bedeckt war, wobei das Zinn noch an einer Stelle frei lag.

Tabelle XI.

Zeit	Nutzeffekt	ε
1	18,2	1,630
5	14,0	1,622
10	12,7	1,622
15	12,4	1,625
20	11,6	1,625
30	10,5	1,628
40	9,3	1,635
50	8,8	1,635
60	8,6	1,635

Die Reduktion verlief allerdings nur mit kleinen Nutzeffekten, doch ist dabei zu bemerken, dass an einer Zinnkathode allein Succinimid überhaupt nicht merklich reduziert wird. Bemerkenswert sind die niedrigen Kathodenpotentiale. Es sind also die Nutzeffekte immer noch höher wie an einer rauhen Bleikathode in 20 % iger Schwefelsäure, obwohl dort ε viel höher ist.

Auch an einer Platinkathode wurde eine derartige Reduktion versucht. Es wurde aber hier — im Gegensatz zur Zinnkathode — das Bleisuperoxyd sehr stark aufgewirbelt und daher sehr langsam reduziert. Von einer Reduktion des Succinimids zeigte sich keine Spur.

C. Reduktion in 50 prozentiger Schwefelsäure.

Es wurden 2 g Bleisuperoxyd in 50 % iger Schwefelsäure für sich reduziert. Da wohl infolge des höheren spezifischen Gewichtes

Tabelle XII.

Zeit	C	N	K	ε
1	49,40	80,9	1,64	1,660
5	46,95	78,0	1,66	1,692
10	43,80	76,6	1,75	1,698
20	38,10	71,4	1,87	1,715
30	32,65	66,5	2,04	1,725
40	27,15	60,9	2,24	1,738
50	23,15	54,6	2,36	1,742
60	19,05	48,8	2,56	1,748
70	15,40	43,3	2,81	1,760
80	12,30	36,6	2,98	1,762
90	9,70	28,9	2,98	1,765
100	7,60	24,9	3,28	1,768
110	5,90	19,8	3,36	1,772
120	4,50	15,5	3,44	1,775
140	2,70	9,4	3,48	1,778
160	—	5,0	—	1,780
180	—	2,5	—	1,780
210	—	1,05	—	1,782
240	—	0,5	—	1,788
280	—	0,2	—	1,790
307	—	0,1	—	1,790

der 50%igen Säure das Bleisuperoxyd etwas aufgewirbelt wird, so verläuft seine Reduktion langsamer, wie in 20%iger Schwefelsäure. Über die Reduktion des Succinimids gibt die Tabelle XII Aufschluss. C bedeutet wieder die Konzentration, N den Nutzeffekt, ε das Kathodenpotential. $K = \frac{N}{C}$.

Wie ersichtlich, sind auch an Bleischwammkathoden in 50%iger Schwefelsäure die Nutzeffekte besser, wie in 20%iger Säure. Die Reduktion erreicht daher relativ bald ihr praktisches Ende. Auch hier steigt ähnlich, wie an polierten, rauhen und präparierten Kathoden in 50%iger Schwefelsäure, K am Anfang stark.

Wie sich aus dem gesamten verbrauchten Wasserstoff berechnet, entsteht auch bei diesem Versuch wieder Pyrrolidon. Es sind nämlich, um 10 g Succinimid in Pyrrolidon zu verwandeln, 0,4040 g Wasserstoff nötig, tatsächlich verbraucht wurden 0,3945.

ε_0 das Kathodenpotential der Bleischwammelektrode in reiner 50%iger Schwefelsäure betrug 1,735. Demnach ist U_{10}, wie bei allen Succinimidreduktionen, die mit grossen anfänglichen Nutzeffekten verlaufen, negativ und zwar gleich —0,037 Volt.

D. Darstellungsweise eines geeigneten Bleisuperoxyds.

Das zu den vorausgehenden Versuchen verwendete Bleisuperoxyd war auf folgende Weise dargestellt worden. 4,0 Teile Bleiacetat wurden mit 3,5 Teilen kristallisiertem Natriumkarbonat in konzentrierter Lösung ausgefällt, dann wurde Chlor eingeleitet, bis das Bleikarbonat verschwunden war. Das entstandene Bleisuperoxyd wurde abfiltriert und mit Wasser, welches anfänglich etwas Salpetersäure enthielt so oft ausgekocht und ausgewaschen, bis eine Probe davon keine Chlorreaktion mehr zeigte. Das vom Auswaschen noch heisse Bleisuperoxyd wurde auf dem Saugfilter je zweimal mit Alkohol und Äther übergossen und trocken gesaugt. Mit diesem Bleisuperoxyd wurden zahlreiche Reduktionen vorgenommen, stets liess es sich in 20%iger Säure ohne aufgewirbelt zu werden, glatt reduzieren. Die darauffolgenden Succinimidreduktionen verliefen überraschend gut und annähernd übereinstimmend.

Eine andere Menge Bleisuperoxyd, welches scheinbar wie die erste dargestellt war, hatte merkwürdigerweise andere Eigenschaften. Es wurde bei der eigenen Reduktion stark aufgewirbelt und liess sich deshalb nur langsam reduzieren. Das Succinimid wurde nur mit einem Nutzeffekt von 23—30% reduziert.

Zu allen Versuchen der Abhandlung wurde nur das zuerst beschriebene Bleisuperoxyd verwendet.

Versuche, die beiden Arten von Bleisuperoxyd durch langes Erhitzen auf 100° oder Zerreiben unter Druck ineinander überzuführen, misslangen. Es konnte daher die Verschiedenheit der beiden Arten nur in geringen und deshalb unbeachtet gebliebenen Abweichungen in der Darstellungsart begründet sein. In der Tat fand ich, dass man geeignetes Bleisuperoxyd erhält, wenn man, wie oben beschrieben verfährt, aber das Bleikarbonat aus sehr konzentrierten warmen (am besten siedenden) Lösungen fällt, und in das noch heisse Gemisch Chlor in schnellem Strom einleitet. Ich erhielt so in drei Fällen ein dunkles Bleisuperoxyd, das, mit Wasser geschüttelt, sich schnell zu Boden setzte und für die Reduktion gute Eigenschaften besass. In kalter oder verdünnter Lösung hergestelltes Bleisuperoxyd war dagegen unbrauchbar.

IV. Reduktion des Kaffeins an Bleischwamm-Kathoden.

Um zu beweisen, dass es eine von Kaffein abweichende Eigenschaft des Succinimids ist, sich an Bleischwammkathoden besser reduzieren zu lassen, wurde auch Kaffein in 20%iger Schwefel-

Tabelle XIII.

Zeit	Nutzeffekt an der Bleischwamm-kathode	Nutzeffekt an der rauhen Kathode
1	66,0	86,4
5	65,6	83,6
10	65,5	78,6
20	59,0	65,2
30	50,7	51,8

säure an einer Bleikathode, welche mit Bleischwamm aus 2 g Bleisuperoxyd bedeckt war, reduziert. Wie nach der Arbeit von Tafel und Naumann nicht anders zu erwarten war, verlief die Reduktion an einer solchen Kathode mit geringerem Nutzeffekt, wie an einer rauhen. Das Nähere zeigt Tabelle XIII.

V. Einwirkung des Pyrrolidons auf das Kathodenpotential.

Da das Kathodenpotential auch bei nahezu völlig zu Ende geführten Succinimidreduktionen, wenn sich also in der Reduktionsflüssigkeit fast ausschliesslich Pyrrolidon befindet, nicht herabsinkt, sondern einen höheren Wert beibehält als der Bleikathode in reiner Schwefelsäure zukommt, so war es von vorneherein wahrscheinlich, dass auch das Pyrrolidon das Kathodenpotential erhöht.

Um diese Vermutung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde, wie folgt, verfahren.

An einer rauhen Bleikathode wurden 50 ccm 20%iger Schwefelsäure mit 2,5 Ampère solange elektrolysiert, bis das Kathodenpotential mit 1,880 Volt konstant wurde. Es trat dies nach 15 Minuten ein. Als in der 30. Minute 5 ccm Schwefelsäure herausgenommen wurden und dieselben 5 Minuten später wieder zugesetzt wurden, hatte dies auf das Kathodenpotential gar keine Wirkung. Als aber in der 50. Minute wieder 5 ccm Schwefelsäure herausgenommen wurden und sofort darauf 2,15 g[1]) Pyrro-

Tabelle XIV.

Zeit	Kathodenpotential	Zeit	Kathodenpotential
15	1,880	75	1,938
49	1,880	90	1,945
50	Pyrrolidon zugefügt	110	1,947
		150	1,948
51	1,900	160	1,945
55	1,922	200	1,942
60	1,925		

[1]) Die 2,5 g Succinimid äquivalente Menge.

lidon und soviel der herausgenommenen Schwefelsäure zugefügt wurden, dass Pyrrolidon und Schwefelsäure zusammen 5 ccm betrugen, stieg das Kathodenpotential rasch an. Den Verlauf zeigt die vorhergehende Tabelle.

Es bringt also das Pyrrolidon eine Erhöhung des Kathodenpotentials von 0,068 Volt hervor. Doch sinkt von der 150. Minute an das Potential wahrscheinlich durch die Auflockerung der Kathodenoberfläche.

Ganz ähnlich verlief ein Versuch in 20%iger Schwefelsäure an einer Bleikathode, welche mit 2 g Bleisuperoxyd bedeckt war. Nachdem das Bleisuperoxyd reduziert war, wurden 30 ccm Schwefelsäure herausgenommen und wieder 30 ccm neue hinzugefügt. Von der 10. bis zur 100. Minute blieb jetzt das Kathodenpotential konstant auf 1,740 Volt. Von der 100. Minute bis zur 358. fiel das Potential ganz langsam auf 1,708. Hier wurden, wie im vorhergehenden Versuch, 5 ccm Schwefelsäure herausgenommen und 2,14 g Pyrrolidon mit Schwefelsäure zu 5 ccm vermischt zugefügt. Das Kathodenpotential stieg jetzt wieder nach den Zahlen der Tabelle XV.

Tabelle XV.

Zeit	Kathodenpotential	Zeit	Kathodenpotential
10	1,742	359,5	1,730
100	1,740	360,5	1,748
200	1,722	367	1,752
300	1,710	375	1,760
358	1,708	385	1,762
358,5	Pyrrolidon zugesetzt	420	1,762

Die Potentialerhöhung durch Pyrrolidon beträgt also 0,054 Volt.

Bei beiden Versuchen wurde durch Vergleich der Wasserstoffmengen konstatiert, dass keine Spur des Pyrrolidons weiter reduziert wird.

Es zeigt sich also die merkwürdige Tatsache, dass der Pyrrolidonzusatz das Kathodenpotential erhöht, ohne dass eine nach-

weisbare Veränderung desselben eintritt. Dies ist eine ähnliche Erscheinung, wie sie von Tafel und Naumann[1]) bei der Elektrolyse einer schwefelsauern Kaffeinlösung an einer Zinnkathode gefunden wurde. Nur wird hier das Kathodenpotential nicht erhöht, sondern herabgedrückt, ohne dass eine merkliche Reduktionswirkung stattfindet.

VI. Schlussfolgerungen.

Das merkwürdige Verhalten des Succinimids, sich an präparierten Kathoden und besonders an Bleischwammkathoden besser reduzieren zu lassen, wie an glatten, erklärt sich wohl dadurch, dass das Blei vielleicht durch die Bildung von Zwischenverbindungen an dem an der Oberfläche der Kathode sich abspielenden Reduktionsprozess teilnimmt. Wahrscheinlich beteiligt sich auch die Schwefelsäure direkt oder indirekt an der Bildung solcher Zwischenverbindungen. Dafür würde sprechen, dass die Reduktion von der Konzentration der Säure abhängt.

Gleichzeitig spielt sicher aber auch die Überspannung eine Rolle, denn wie Tafel und Naumann gezeigt[2]) haben, lässt sich das Succinimid an Bleikathoden, deren Überspannung stark erniedrigt ist (z. B. Bleikathoden im Depressionszustand) nicht reduzieren. Doch ist anzunehmen, dass wenn die Überspannung nur nicht unter einen gar zu tiefen Wert sinkt, die chemische Wirkung vorwaltet. Denn mit der Vergrösserung der Bleioberfläche durch den Bleischwamm ist ja immer ein bedeutendes Herabsinken des Kathodenpotentials verbunden, und doch wird dabei die Stromausbeute vermehrt. Sehr beweisend ist hier der Versuch an der Zinnkathode. An Zinn allein ist infolge des Fehlens der chemischen Wirkung die Reduktion des Succinimids unmöglich; wird aber die Zinnkathode mit Bleischwamm überdeckt, so geht die Reduktion vor sich, obwohl das Kathodenpotential noch tiefer ist, wie an der Zinnkathode allein. Das Kathodenpotential einer Platinkathode dagegen liegt so tief, dass trotz des aufgetragenen Bleischwammes keine Reduktion mehr stattfinden kann.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Ch. **50**, 728 (1905).

[2]) Zeitschr. f. phys. Ch. **50**, 740 (1905).

Auffallend ist noch das Verhalten des Kathodenpotentials. Bei Reduktionen, welche mit kleinem Nutzeffekt verlaufen, bringt das Zufügen des Succinimids eine Steigerung des Kathodenpotentials hervor, bei Reduktionen mit grossem anfänglichen Nutzeffekt ein Herabsinken. In jedem Fall steigt dann das Kathodenpotential andauernd und zwar bei Reduktionen, welche zu Ende geführt wurden, weit über einen Wert hinaus, der dem Kathodenpotential in reiner Schwefelsäure zukommt. Es lässt sich dieses Verhalten folgendermassen erklären. Sowohl in einer schwefelsauern Lösung von Succinimid, wie auch von Pyrrolidon nimmt die Bleikathode durch die Bildung von Zwischenverbindungen eine höhere Überspannung an, wie ihr in reiner Schwefelsäure derselben Konzentration zukommt. Bei Reduktionen, welche mit grossen Nutzeffekten beginnen, überwiegt nun anfänglich die depolarisierende Wirkung des Succinimids die Erhöhung der spezifischen Überspannung, während später bei Abnahme des Succinimids die durch Succinimid und Pyrrolidon erhöhte Überspannung immer mehr zur Geltung kommt. Bei Reduktionen, die mit kleinen anfänglichen Nutzeffekten verlaufen, bestehen dieselben Verhältnisse, nur kommt hier die depolarisierende Wirkung des Succinimids gleich von Anfang an nicht so stark zur Geltung und es überwiegt schon anfangs mehr oder weniger die Verstärkung der Überspannung.

Ganz ausreichend ist allerdings diese Erklärung nach den im Abschnitt V enthaltenen Versuchen nicht. Denn bei zu Ende geführten Succinimidreduktionen ist die Erhöhung des Kathodenpotentials grösser, als die durch Pyrrolidonzusatz erzielte. Möglicherweise lässt sich das so erklären, dass das während der Reduktion gebildete, noch nicht isolierte und gereinigte Pyrrolidon wirksamer ist, oder es wird durch die Succinimidreduktion die Bleiplatte gegen die Wirkung des Pyrrolidons empfindlicher. Auf alle Fälle aber ist wenigstens ein Teil der schliesslichen Erhöhung des Potentials der Wirkung des gebildeten Pyrrolidons zuzuschreiben.

II.

Über die Ursache der spontanen Depression des Kathodenpotentials bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure.

Bei seiner Arbeit „Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwickelung“[1]) stiess Tafel auf eine höchst merkwürdige Erscheinung. Wurde eine Kadmium- oder Bleikathode in verdünnter Schwefelsäure in einem Platintiegel, der als Anode diente, ohne Zwischenschaltung einer Zelle längere Zeit polarisiert, so setzte das Kathodenpotential mit einem hohen für das betreffende Metall charakteristischen Werte ein, oder erreichte einen solchen nach wenigen Minuten. Wurde mehrere Stunden weiter polarisiert, so fiel das Kathodenpotential, wohl durch allmähliche Auflockerung der Kathodenoberfläche äusserst langsam, im ganzen nur um einige hundertel Volt. Dann aber wurde das Fallen stark beschleunigt und das Potential sank nach wenigen weiteren Minuten sprungartig auf einen Wert, der etwa 0,5 bis 0,6 Volt unter den anfangs am Kadmium oder Blei beobachteten Werten lag. Noch viel labiler war das Kathodenpotential beim Silber. Hier konnte nur für den Bruchteil einer Minute ein hoher Potentialwert beobachtet werden, dann setzten sofort viel tiefere Werte ein, welche sich dauernd behaupteten. Tafel bezeichnete die hohen Werte als Elevationswerte, die tiefen als Depressionswerte.

---

1) Zeitschr. f. phys. Ch. **50**, 641 (1905).

Anders lagen die Verhältnisse, wenn Anoden- und Kathodenraum durch eine poröse Zelle getrennt waren. Es behielten dann die Kathoden ihren hohen Potentialwert bei; nur war wieder bei den Kadmium- und Bleikathoden das sehr langsame Fallen infolge der Oberflächenauflockerung bemerkbar. Das Potential des Silbers stieg langsam bis zu einem gewissen Wert und blieb dann annähernd konstant. Doch traten beim Silber auch trotz Zwischenschaltung einer Zelle zuweilen nach einigen Stunden die tiefen Werte auf.

Wurde eine Kadmium- oder Bleikathode durch langes Polarisieren ohne Trennung des Anoden- oder Kathodenraumes in den Zustand der Depression gebracht, und darauf die Zelle eingesetzt, so stieg das Kathodenpotential erst langsam, zuletzt aber sprungartig auf den Elevationswert.

Die genannten Beobachtungen zwangen zu dem Schluss, dass an der Anode ein Stoff entsteht, der allmählich in steigender Konzentration zur Kathodenoberfläche vordringt und an ihr eine stoffliche Veränderung verursacht, welche die Depression des Kathodenpotentials im Gefolge hat.

Diese Auffassung wurde von Tafel folgendermassen einwandfrei bewiesen.

Wurde verdünnte Schwefelsäure an einer Platinanode, welche von der Kathode durch eine Zelle getrennt war, lange Zeit elektrolysiert und diese Flüssigkeit in den Kathodenraum eines zweiten Elektrolyseurs gebracht, in welchem schon längere Zeit eine Kadmiumkathode unter Trennung von Kathoden- und Anodenraum elektrolysiert war, so trat an dieser sofort die Depression ein. Doch erholte sich das Kathodenpotential nach einiger Zeit wieder und kehrte zuletzt sprungweise zu Elevationswerten zurück. Die Wirkung des an der Anode gebildeten Stoffes wird also durch den Kathodenvorgang zu nichte gemacht.

Es lag von vorneherein die Vermutung nahe, dass es sich dabei um ein oxydierendes Agens handle, die Depression also durch eine Oxydation der Oberflächenschicht der Kathode hervorgerufen werde. Diese Annahme liess am ehesten die konstatierte, gegensätzliche Wirkung des Kathoden- und Anodenvorgangs verstehen.

Tafel wies aber durch eine Reihe von Versuchen nach, dass weder dem Wasserstoffsuperoxyd, noch der Überschwefelsäure, noch auch dem Ozon diese Wirkung zukommt. Der oxydierenden Substanz musste ferner überraschende Beständigkeit zugeschrieben werden, da die Anodenflüssigkeit nach längerem Kochen mit schwefliger Säure ihre Eigenschaft beibehielt.

Diese Beobachtungen veranlassten Herrn Professor Tafel dazu, bei Abschluss seiner Publikation „Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwickelung“ die Frage nach der Natur jenes Stoffes unbeantwortet zu lassen, und auf das Resultat einer speziellen Untersuchung dieser Frage zu verweisen, welche ich übernommen habe.

Ich habe meine Arbeit mit dem Versuch begonnen, jenen Anodenstoff aus der Anodenflüssigkeit zu isolieren.

Indem ich aus der Anodenflüssigkeit die Schwefelsäure durch Ausfällen mit Baryumverbindungen entfernte und sie darauf eindampfte, erhielt ich einen geringen Trockenrückstand, der neben Verunreinigungen auch die gesuchte Substanz enthielt, denn er rief in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen an einer Kadmiumkathode die Depression hervor, und zwar merkwürdigerweise auch dann noch, wenn er vor dem Wiederauflösen in Schwefelsäure kräftig erhitzt wurde.

Diese überraschende Beständigkeit machte die Annahme eines oxydierenden Agens wenig wahrscheinlich und es trat eine andere Möglichkeit in den Vordergrund, welche ebenfalls schon in der Arbeit Tafels diskutiert ist[1]), dass nämlich Platin an der Depressionserscheinung beteiligt sei, welches durch den Anodenvorgang aus der Anode herausgelöst wird.

Aber der nächstliegenden Auffassung über die Natur dieser Platinwirkung, dass sich nämlich das aus der Anode losgelöste Platin an der Kathode niederschlage und diese ganz oder teilweise in Platin einhülle, so dass der grösste Teil des Stromes nicht mehr durch das Kathodenmetall, sondern durch das Platin austritt, stehen schwerwiegende Gründe entgegen.

1. Nach dieser Annahme dürfte das Kathodenpotential nur langsam, nämlich nach Massgabe der Platinmenge, die sich jeweils

---

1) Zeitschr. f. phys. Ch. **50**, 647 u. 684 (1905).

auf der Kathode niedergeschlagen hat, zu Depressionswerten herabsinken. Es ist aber für die Depression gerade ihr sprungartiges Eintreten wenigstens an Kadmiumkathoden charakteristisch.

2. Alle Metalle sollten gegen die Einwirkung der Anodenflüssigkeit annähernd gleich empfindlich sein, wenn es nur auf die Menge des niedergeschlagenen Platins ankäme. Tatsächlich sind aber Silberkathoden gegen die Einwirkung der Anodenflüssigkeit viel empfindlicher wie Kadmiumkathoden und diese wieder empfindlicher, wie rauhe Bleikathoden.

3. Es ist undenkbar, dass sich schon in der Zeit von nicht ganz einer Minute soviel Platin von der Anode abgelöst und an einer Silberkathode niedergeschlagen haben kann, um sie auch nur zu einem kleinen Teil in Platin einzuhüllen.

Wenn nun trotzdem, wie diese Arbeit zeigen wird, die Depression dem Platin zuzuschreiben ist, so bleibt kaum etwas anderes übrig, als eine katalytische Wirkung des Platins anzunehmen, welche eine Einwirkung der Schwefelsäure auf die Kathode derartig beschleunigt, dass sie nicht mehr, wie bei der Abwesenheit von Platin durch den Kathodenvorgang hintangehalten wird. Mit dieser Anschauung lässt sich leicht das plötzliche Eintreten und Aufhören der Depression, sowie die verschiedene Empfindlichkeit der Metalle gegen die Einwirkung der Anodenflüssigkeit vereinbaren. Ferner könnte auf diese Weise auch die Wirkung so minimaler Platinspuren erklärt werden, wie sie das Experiment ergeben hat. Speziell beim Silber genügte, wie im experimentellen Teil der Abhandlung dargetan wird, noch 0,0001 mg Platin, um an einer Kathode von 10 qcm Oberfläche die Depression hervorzurufen.

Nun schienen aber überhaupt der Annahme einer Platinwirkung als wesentlichem Faktor bei der Depressionserscheinung zwei frühere Beobachtungen entgegen zu stehen.

Einmal war bei durch Platin verunreinigten Bleikathoden niemals wieder eine Erholung des Kathodenpotentials oder der Reduktionswirkung auf Kaffein beobachtet worden.

Dann wurde die Beobachtung gemacht, dass stark präparierte Bleikathoden gelegentlich trotz Trennung von Kathoden- und Anodenraum bei der Elektrolyse lange Zeit Werte beibehielten,

welche den Depressionswerten glichen. Es liess sich das so erklären, dass stark präparierte Bleikathoden nicht immer gleich völlig reduziert werden, sondern dass eine Zwischenstufe der Oxydation unter Umständen hartnäckig beibehalten wird, und dass diese Oxydationsstufe auch Kathoden im Depressionszustande zukommt. Es schien dieser Umstand darauf hinzudeuten, dass auch ohne Platin eine lange andauernde Depression zustande kommen könne.

Ich habe diese beiden Punkte einer erneuten Prüfung unterzogen und folgendes gefunden:

1. Bei den früheren Versuchen, welche ja zu einem anderen Zweck unternommen worden waren, waren zu grosse Platinmengen angewendet, und die Elektrolyse nicht lange genug fortgesetzt worden, als dass die Erholung hätte beobachtet werden können. Diese tritt ein, wenn man nur die Platinmengen klein genug, die Beobachtungszeit gross genug nimmt. Es hat also die Kathode das Vermögen, kleine Platinmengen unschädlich zu machen und vermutlich in sich aufzunehmen.

2. Wird eine solche Kathode wieder präpariert, so wird nach meinen Versuchen das aufgenommene Platin wieder wirksam, die Kathode zeigt bei der Elektrolyse ein tiefes Potential und behält dasselbe längere Zeit bei. Da nun früher dieser Zusammenhang nicht bekannt war und vermutlich häufig Bleikathoden, die vorübergehend im Depressionszustand gewesen, (also Platin aufgenommen hatten) wieder präpariert wurden, so musste sich die Meinung ausbilden, dass gut präparierte Kathoden in manchen Fällen von selbst ein tiefes Potential beibehalten.

Ferner lieferte mir die Arbeit noch drei Hauptergebnisse:

1. Ich konnte Platin sowohl in der Anodenflüssigkeit, wie auch in einer Kathode, die lange Zeit ohne Trennung von Kathoden- und Anodenraum polarisiert worden war, auf chemischem Weg nachweisen.

2. Eine verdünnte Schwefelsäure, welche geringe Mengen Platinsalz enthält, übt in jeder Beziehung auf Kadmium-, Blei- und Silberkathoden genau dieselbe Wirkung aus, wie längere Zeit an einer Platinelektrode elektrolysierte Anodenflüssigkeit.

3. Schliesslich gibt mir das Versuchsmaterial zahlreiche spezielle Gründe für die katalytische Natur der Wirkung des

Platins an die Hand, welche am Schlusse dieser Arbeit zusammengestellt sind.

Somit darf ich wohl die Frage nach der Ursache der spontanen Depression bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure endgültig dahin gelöst ansehen, dass an derselben Platin beteiligt ist, welches aus der Anode herausgelöst wird, dass dieses aber nur indirekt wirkt, indem es eine Veränderung der Kathodenoberfläche durch den Elektrolyten erleichtert.

Experimenteller Teil.

I. Versuche zur Isolierung der an der Anode gebildeten Substanz.

Da aus den oben genannten Gründen die Depression zu Anfang der Arbeit für die Wirkung einer oxydierenden Substanz gehalten werden musste, so wurde zunächst versucht, diese Substanz zu isolieren. Da diese Versuche bald auf die richtige Spur führten, sollen sie hier beschrieben werden, obwohl sie eigentlich nicht zu Ende geführt worden sind.

Es wurde zunächst Anodenflüssigkeit auf die schon von Tafel[1]) beschriebene Weise dargestellt. Eine Platinschale, welche nach dem Einsetzen der Zelle noch etwas über 150 ccm fasste, bildete die Anode. In die Zelle wurde eine blanke, zylindrische Platinkathode von 1 cm Durchmesser eingehängt. Anoden- sowie Kathodenraum wurden mit doppeltnormaler Schwefelsäure angefüllt. In den Kathodenraum wurde von Zeit zu Zeit, um den durch die Verarmung sehr erhöhten Widerstand herabzumindern, etwas 50%ige Schwefelsäure nachgefüllt. Elektrolysiert wurde mit 1 Ampère mindestens 8, meist 15 Stunden und mehr.

Um eine Flüssigkeit auf ihre Wirksamkeit zu prüfen, wurde der von Tafel konstruierte und beschriebene[2]) Apparat benutzt. Im Platintiegel dieses Apparates wurde eine Zelle mit rundem

1) Zeitschr. f. phys. Ch. **50**, 682 (1905).

2) Zeitschr. f. phys. Ch. **50**, 658 (1905).

Boden aufgestellt, in welche eine Kadmiumkathode von 1 cm Durchmesser so tief eintauchte, dass 10 qcm von der Flüssigkeit bedeckt waren. Nachdem einige Stunden mit 1 Ampère in doppeltnormaler Schwefelsäure elektrolysiert worden war, wurde die Kathode herausgenommen, mit Wasser, Alkohol und Äther abgespült und getrocknet. Dann wurde sofort die Zelle herausgenommen, deren Inhalt ausgegossen und durch die zu untersuchende Flüssigkeit, welche vorher zweifach normal schwefelsauer gemacht worden war, ersetzt. Das Kathodenpotential wurde mit der Haber-Lugginschen Kapillare auf die von Tafel beschriebene[1]) Methode gemessen. War die Flüssigkeit wirksam, so setzte das Kathodenpotential mit einem tiefen Wert ein, behielt diesen einige Zeit bei und stieg dann zuerst langsam, später sprungweise, auf den Elevationswert.

Zu allen Versuchen der Arbeit wurde von Arsen befreite und dann destillierte Schwefelsäure[2]), die mit Leitfähigkeitswasser verdünnt wurde, verwendet. Die Kathoden wurden vor jedem Versuch mit gereinigtem[3]) Seesand und Watte gut abgerieben.

Eine Portion der Anodenflüssigkeit wurde etwa zur Hälfte in Gefässen mit Glasschliffen überdestilliert und sodann Rückstand und Destillat wieder zweifach normal schwefelsauer gemacht. In zwei Versuchen brachte jedesmal nur der Rückstand die Depressionswirkung hervor. Die Substanz kann also nicht mit Wasserdämpfen flüchtig sein.

Um die Substanz zu isolieren wurde von 140 bis 300 ccm Anodenflüssigkeit die Schwefelsäure mit heisser konzentrierter Barytlauge zum grössten Teil entfernt, der Rest aber mit der eben ausreichenden Menge heisser konzentrierter Baryumchloridlösung ausgefällt. Das Baryumsulfat wurde durch mehrmaliges Filtrieren entfernt, und darauf die Flüssigkeit im Vakuum eingedampft. Der Rückstand, welcher schätzungsweise 0,1 g betragen mochte und wohl grösstenteils aus Calziumsulfat bestand und auch etwas Eisen[4]) enthielt, wurde in 40 bis 50 ccm zweifach-

---

1) Zeitschr. f. phys. Ch. **50**, 661 u. f. (1905).

2) Zeitschr. f. phys. Ch. **50**, 664 (1905).

3) Vgl. Seite 10, Anmerkung.

4) Wie durch einen Versuch nachgewiesen wurde, bringt Eisen keine der Depression ähnliche Erscheinung hervor.

normaler Schwefelsäure aufgenommen und aufgewirbelt (löslich war er nicht völlig). Diese Flüssigkeit löste die Depression aus, in 3 von 4 Fällen auch dann noch, als der trockene Rückstand kräftig erhitzt worden war. Zur Kontrolle wurden mehrere Versuche ausgeführt, in denen nicht Anodenflüssigkeit, sondern reine Schwefelsäure ebenso behandelt wurde. Es blieb auch hier der kleine aus Verunreinigungen bestehende Rückstand zurück. Doch löste dieser in keinem Falle die Depression aus.

II. Platin als Ursache der Depression.

A. Einleitende Versuche.

Nach den Ergebnissen des vorangehenden Abschnittes war es unwahrscheinlich, dass eine stark oxydierende Substanz die

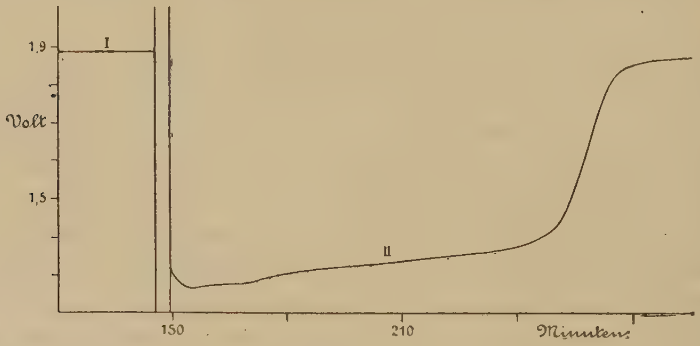

Fig. 1.

Ursache der Depression sein konnte; denn eine solche wäre bei dem kräftigen Erhitzen des Trockenrückstandes wahrscheinlich zerstört worden. Es lag jetzt vielmehr die Vermutung nahe, dass kleine durch den Strom aus der Anode herausgelöste Platinmengen die Depression hervorrufen könnten.

Um diesen Gedanken experimentell auf seine Richtigkeit zu prüfen, wurden 40 ccm doppelt normale Schwefelsäure, die 0,075 mg Platin enthielten in derselben Weise an die Kadmiumkathode gebracht, wie früher die Anodenflüssigkeit und noch einige Kubikzentimeter 2 n Schwefelsäure nachgefüllt, bis das Niveau im Kathodenraum wieder so hoch stand, dass 10 qcm der Kathode

bedeckt waren. Schon bei der ersten Messung setzte das Kathodenpotential mit einem sehr tiefen Werte ein, sank noch einige Minuten und stieg darauf wieder zuerst äusserst langsam, dann kurze Zeit schneller und zuletzt sprungartig auf den Elevationswert. Fig. 1 veranschaulicht den Gang eines solchen Versuches. Es ist auf der Abscisse die Zeit auf der Ordinate das Kathodenpotential[1]) aufgetragen. Der Verlauf der Kurve ist ein ganz ähnlicher, wie bei der durch die Anodenflüssigkeit herbeigeführten Depression, von der Fig. 2 ein Bild gibt.

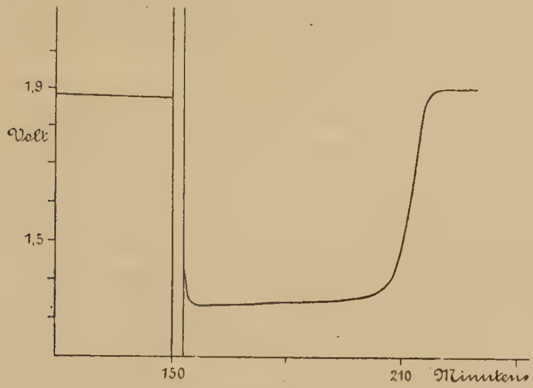

Fig. 2.

Bei der durch Platin hervorgebrachten Depression sind die Werte des Kathodenpotentials etwas tiefer, und es dauert die Depression etwas länger an. Wie sich später zeigen wird, ist das nicht nur auf die Menge des Platins, sondern auch auf Zufälligkeiten zurückzuführen. Jedenfalls zeigen **beide** Kurven den für die Depression so ausserordentlich charakteristischen Verlauf.

Schwefelsäure, die geringe Mengen von Platin enthält, kann auch derselben Behandlung, wie die Anodenflüssigkeit ausgesetzt

---

1) Ebenso wie Tafel in seiner Arbeit „über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwickelung“, gebe ich auch hier als Kathodenpotential ε die elektromotorische Kraft der Kette Kathode—Schwefelsäure—Merkurosulfatdoppelnormalelektrode an. Will man hieraus die Überspannung δ bezogen auf eine reversible Wasserstoffelektrode erhalten, so muss man von ε 0,674 Volt abziehen, also $\delta = \varepsilon - 0{,}674$.

werden, odne ihre Wirksamkeit zu verlieren. 250 ccm zweifachnormale Schwefelsäure, welche 0,1 mg Platin enthielt, wurde mit Baryumhydroxyd und Baryumchlorid ausgefällt, eingedampft, der Rückstand kräftig erhitzt und wieder in doppeltnormaler Schwefelsäure aufgenommen. Es trat auch hier eine Depression ein.

Es war jetzt noch der Nachweis zu erbringen, dass einer nicht in Platingefässen hergestellten Anodenflüssigkeit die Depressionswirkung nicht zukommt. Es wurde zu diesem Zweck eine Anodenflüssigkeit in der schon beschriebenen Weise dargestellt, nur wurde als Anode ein Bleibecher verwendet. Die so erhaltene Flüssigkeit, welche durch Bleisuperoxyd etwas getrübt war, brachte keine Depression hervor.

B. Chemischer Nachweis des Platins.

Ein chemischer Nachweis des Platins in der Anodenflüssigkeit oder in einer Kathode, die sich im Depressionszustand befunden hat, ist naturgemäss bei den minimalen Spuren, um die es sich überhaupt nur handeln kann, mit Schwierigkeiten verknüpft. Aussicht auf Erfolg hatte nur die folgende Methode. Wird eine Lösung von 0,01 mg Platin in 1 ccm Wasser mit einem Kubikzentimeter einer 10 %igen Jodkaliumlösung versetzt, so tritt durch das gebildete Platinjodid eine unverkennbare Rosafärbung ein. Enthielt, wie in dem mir vorliegenden Fall, die Lösung noch Schwefelsäure oder Spuren von Eisen, so tritt als Komplikation hinzu, dass sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Jod gelb färbt, wodurch die Rosafärbung teilweise oder ganz verdeckt wird. Durch Zusatz von überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat und kurzes Stehenlassen in der Kälte kann man sich über diese Schwierigkeit hinweghelfen. Es tritt dann bei Lösungen, welche Eisenspuren enthalten, die Jodfärbung gar nicht, bei schwefelsauern Lösungen erst nach einiger Zeit auf, während die Platinreaktion unter diesen Umständen nicht oder nur wenig gestört wird.

Es wurden zwei Versuche verschiedener Art angestellt. Für den ersten wurde eine Anodenflüssigkeit im Platintiegel unter Trennung von Kathoden- und Anodenraum durch 81stündige Elektrolyse mit 1 Ampère hergestellt. Die Anodenflüssigkeit wurde kurze Zeit in einem Becherglas gekocht, um das etwa vor-

handene Ozon zu verjagen. Auf Zusatz von 1 ccm konzentrierter Hydroxylaminchlorhydratlösung und 1 ccm 10%iger Jodkaliumlösung zu einigen Kubikzentimetern der erkalteten Flüssigkeit erschien eine sehr schwache, doch noch ziemlich gut erkennbare Rosafärbung. Allerdings ging diese nach wenigen Minuten durch ausgeschiedenes Jod in das Gelbliche über. Nach nur 48 stündiger Elektrolyse konnte ich diese Platinreaktion der Anodenflüssigkeit noch nicht wahrnehmen.

Zu einem andern Versuch wurde eine Silberkathode, von welcher 10 qcm in die zweifachnormale Schwefelsäure eintauchten, ohne Anwendung einer Zelle 112 Stunden lang in einem Platintiegel als Anode mit 1 Ampère polarisiert. Es musste sich so fast alles Platin, das an der Anode losgelöst wurde, an der Kathode niederschlagen. Die Kathode wurde viermal für 1 bis 3 Stunden in kleine Mengen Königswasser und dazwischen in Ammoniak getaucht. Der ammoniakalische Auszug wurde auf dem Wasserbad eingedampft, schwach erhitzt, in Königswasser aufgenommen und mit dem andern Auszug in Königswasser vereint eben zur Trockene gedampft. Der Rückstand wurde mit Salzsäure behandelt und das Chlorsilber abfiltriert. Dann wurde abermals eingedampft. Der Rückstand war schwach gelb gefärbt und enthielt Eisenchlorid. Er wurde mit Wasser und einem Tropfen verdünnter Salzsäure zu zwei Kubikzentimeter gelöst. 1 ccm dieser Lösung gab mit 1 ccm 10%iger Jodkaliumlösung eine rosagelbe Färbung. Wurde Hydroxylaminchlorhydrat zugegeben, oder mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, so zeigte sich der rosa Ton noch etwas deutlicher; doch war die Färbung dann nur noch sehr schwach. Es konnten also nur ganz minimale Platinspuren vorhanden sein.

Wurde eine Silberkathode, welche vorher nicht polarisiert worden war, ebenso behandelt, so blieb die Platinreaktion völlig aus.

C. Einfluss des Platins auf Kadmiumkathoden.

1. Platinchlorid in den Kathodenraum gebracht.

Zunächst wurde die untere Grenze der Wirkung des Platins auf die Kadmiumkathode bestimmt. Dieser Wert ist hauptsächlich

deswegen von Interesse, weil er ein Mass für die Empfindlichkeit des Kadmiums gibt.

Vor jedem Versuch wurde die Kathode längere oder kürzere Zeit mit 1 Ampère polarisiert. Das Kathodenpotential erreichte dabei immer einen hohen Elevationswert. Dann wurde die doppeltnormale Schwefelsäure, welche kleine Platinmengen enthielt, in derselben Weise wie früher die Anodenflüssigkeit in den Kathodenraum gebracht, und das Kathodenpotential in kleinen Zwischenräumen abgelesen.

Tabelle I.

Pt	ε	t	ε_1	ε_2	T_2	T
0,001	1,875	215	1,868	—	—	0
0,001	1,933	15	1,565	1,565	—	3
0,001	1,902	15	1,902	1,902	—	0
0,002	1,924	24	1,831	1,831	—	?
0,003	1,928	25	1,812	1,812	—	6
0,004	1,940	22	1,342	1,342	—	28
0,005	1,920	10	1,382	1,345	1	65
0,007	1,918	17	1,905	1,905	—	0
0,008	1,932	25	1,355	1,355	—	32
0,017	1,910	17	1,482	1,340	8	110
0,018	1,968	9	1,360	1,330	12	166
0,039	1,920	15	1,320	1,320	$3^1/_2$	135
0,075	1,880	167	1,332	1,278	$4^1/_2$	215
0,075	1,803	182	1,355	1,340	?	80
0,075	1,880	145	1,300	1,262	5	121
0,075	1,910	6	1,340	1,306	$5^1/_2$	70

In der Tabelle I sind diese Versuche zusammengestellt. Es bedeutet Pt die zugesetzte Platinmenge in mg, ε den letzten abgelesenen Potentialwert, t die Zeit dieser Ablesung vom Stromschluss an gerechnet, ε_1 den ersten Potentialwert, welcher nach Zusatz des Platins möglichst schnell abgelesen wurde, ε_2 den tiefsten Depressionswert, T_2 die Zeit zwischen der Ablesung von ε_1 und ε_2 und endlich T die ungefähre Dauer der Depression.

Es bringen also Platinzusätze von 0,004 mg oder mehr die Depression hervor, während 0,003 mg nicht mehr wirksam sind.

Doch ist diese Grenzbestimmung nicht streng gültig, denn in einem Falle bringen noch 0,001 mg eine allerdings nicht mehr ausgesprochene Depression hervor, in einem andern Falle tritt die Depression bei 0,007 mg Platin nicht ein. Aus den Zahlen der Tabelle ist zwischen der Dauer der Depression und der zugefügten Platinmenge ebensowenig eine einfache Beziehung ersichtlich, als zwischen der ersteren und der Dauer der vorangehenden Polarisation. Sicher besteht eine solche, aber sie wird durch die Wirkung unkontrollierbarer Umstände z. B. die Unmöglichkeit, die Kathodenoberfläche zweimal in genau denselben Zustand zu bringen, verdeckt.

Sollten grössere Platinmengen, wie die in der Tabelle aufgeführten, zur Anwendung kommen, so musste die Zelle fortgelassen

Tabelle II.

Nr.	Pt	ε	t	ε_2	T_2
I	1	1,892	20	1,230	43
II	1,5	1,901	13	1,228	16
III	1,75	1,928	15	1,228	19
IV	3	1,945	15	1,185	24
V	5	1,915	15	1,178	4

werden. Es schlug sich sonst bei der durch die Zelle hervorgerufenen, unregelmässigen Verteilung der Stromlinien, der weitaus grösste Teil des Platins als lockerer Schwamm am untern Ende der Kathode nieder. Wurde dagegen ohne Zelle elektrolysiert, so verteilte sich das Platin als regelmässiger grauer Überzug über die Kathode. Auf eine Erholung der Depression war allerdings bei dieser Versuchsanordnung wegen der ständig von der Anode herandringenden Platinmengen nicht zu rechnen. Das Platin wurde so zugefügt, dass einige (2 bis 10) ccm Schwefelsäure aus dem Tiegel herausgenommen wurden, und an deren Stelle die gewünschte Platinmenge in ebensoviel Kubikzentimeter Schwefelsäure zugefügt wurde.

Die Tabelle II enthält wieder unter Pt die zugefügte Platinmenge in mg, unter ε den letzten abgelesenen Elevationswert,

unter t den Zeitpunkt dieser Ablesung, unter ε_2 den tiefsten Depressionswert und unter T_2 dessen Zeitpunkt.

Auffallend ist, dass trotz der relativ grossen Platinmengen kein tieferes Kathodenpotential erreicht wurde. Noch merkwürdiger aber war, dass nach dem angegebenen tiefsten Wert das Potential langsam wieder stieg und bei einem Wert, der von 1,30 Volt höchstens um 0,02 abwich, dauernd konstant blieb. Fig. 3 zeigt den Verlauf von Nr. IV. (3 mg Pt.)

Eine Erklärung für dieses Ansteigen und die anfänglichen tieferen Werte kann ich nicht geben. Jedenfalls zeigen diese Versuche, dass auch relativ grosse Platinmengen die Kathode noch

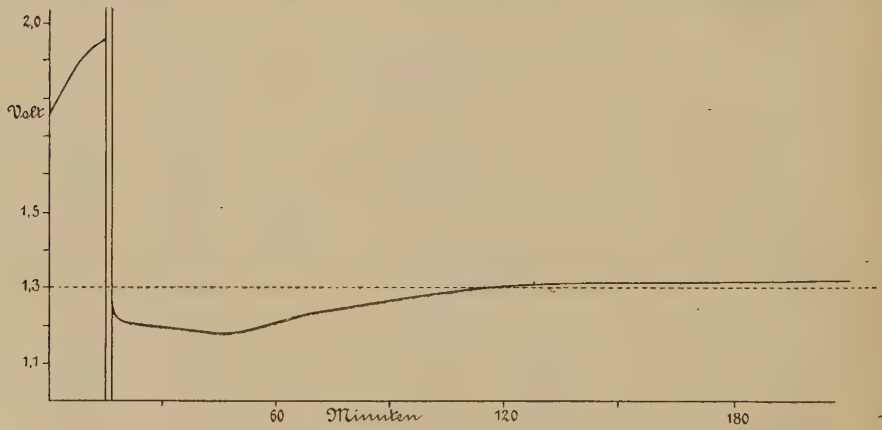

Fig. 3.

nicht völlig in eine Platinhaut einzuhüllen vermögen. Es scheint vielmehr diese Wirkung des Platins noch recht gering zu sein; sonst müssten viel tiefere Potentialwerte erreicht werden, da ja schon 0,004 mg Platin das Kathodenpotential nach Tabelle I auf 1,342 Volt herabgedrückt. Es ist vielmehr auch hier so gut wie ausschliesslich an eine katalytische Wirkung des Platins zu denken, durch welche die Kathodenfläche unter dem Einfluss der Schwefelsäure chemisch verändert wird.

2. Platinwirkung ohne Elektrolyse.

Wirkt das Platin katalytisch, so mussten voraussichtlich Kadmiumkathoden auch dann Depressionswerte aufweisen, wenn

sie im stromlosen Zustand in platinhaltige Schwefelsäure getaucht und dann in den Stromkreis gebracht wurden. Vor jedem Versuch wurde die Kathode einige Zeit mit 1 Ampère polarisiert, dann wurde sie sofort in ein Becherglas, das Platinchlorid in 100 ccm Schwefelsäure gelöst enthielt, 10 Minuten lang so tief eingetaucht, dass etwas mehr wie 10 qcm ihrer Oberfläche bedeckt waren. Sie wurde hierauf mit Wasser, Alkohol und Äther abgespült und getrocknet und an ihren Platz zurückgebracht, wodurch der Strom zugleich wieder geschlossen wurde. Der erste Potentialwert wurde so schnell als möglich abgelesen. Bei zwei Versuchen, die ähnlich verliefen, enthielt die Schwefelsäure 0,067 mg Platin als Platin-

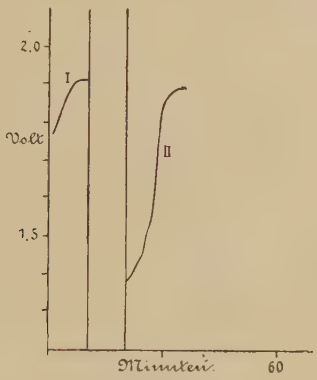

Fig. 4.

chlorid. Fig. 4 Kurve I und II zeigt bei einem Versuch den Potentialverlauf vor und nach der Badbehandlung.

Das Kathodenpotential setzt mit einem Depressionswert ein, doch erholt es sich bald wieder, da sich kein neues Platin aus der Flüssigkeit niederschlägt.

Waren der Schwefelsäure nur 0,027 mg Platin zugesetzt, so wurde das Kathodenpotential nur auf 1,602 Volt herabgedrückt und erhob sich in 10 Minuten wieder auf einen hohen Elevationswert. War in der Schwefelsäure kein Platin enthalten, so war nur eine kurze Potentialerniedrigung um 0,12 bis 0,15 Volt zu konstatieren. Bemerkenswert ist noch, dass beim Eintauchen in Schwefelsäure mit 0,067 mg Platin die Kathode sich langsam mit Wasserstoffblasen bedeckte, bei 0,027 mg wurden nur wenige

Blasen sichtbar, während in der reinen Schwefelsäure keine Gasentwickelung bemerkbar war. Es fällt also der Eintritt von Depressionswerten, mit einer sichtbaren chemischen Wirkung der Schwefelsäure zusammen.

Die eben beschriebenen Versuche wurden noch dahin abgeändert, dass die Kathode 10 Minuten in 200 ccm Schwefelsäure getaucht wurde, welche durch einen Rührer in so starke Bewegung gesetzt wurde, dass die ganze Flüssigkeit mit Luftblasen durchmischt war. Die Resultate sind in Tabelle III zusammengestellt. Es ist Pt die zugesetzte Platinmenge in mg, ε der letzte Elevationswert, t dessen *Zeitpunkt*, ε_1 der erste Depressionswert, der bei diesen Versuchen auch immer der tiefste ist.

Tabelle III.

Pt	ε	t	ε_1
0,04	1,935	12	1,303
0,005	1,923	12	1,380
0,0015	1,907	12	1,432
0,00015	1,970	18,5	1,525
0	1,907	18,5	1,492
0	1,890	29	1,560

Es bringen also noch sehr kleine Platinmengen Depressionswerte hervor. Höchst auffallender Weise setzt aber das Kathodenpotential auch dann mit einem Wert ein, der bis 0,415 Volt unter dem Elevationswert liegt, wenn der Schwefelsäure gar kein Platin zugesetzt war. Es kann das nur eine Folge der Oxydationswirkung des Luftsauerstoffs sein, der ja beim Rühren in reichlicher Menge unter die Schwefelsäure gemischt wird. Tatsächlich hatten bei allen Versuchen dieser Serie die Kathoden beim Herausnehmen aus der Schwefelsäure einen matten Schimmer, während sie metallisch glänzend hineingekommen waren.

Auch noch durch eine andere Versuchsanordnung konnte obige Beobachtung bestätigt werden. Die Kathode wurde nach kurzer Polarisation in einen Zylinder gebracht, der 120 ccm zweifach normale Schwefelsäure enthielt, welche durch schnell sich folgende

Sauerstoffblasen in Bewegung gehalten wurde. Die Kathodenoberfläche wurde von den aufsteigenden Blasen berührt. Auch so wurden ohne Platinzusatz Potentiale, wie 1,501, 1,587 etc. erreicht. Die Kathodenoberfläche war auch hier wieder beim Herausnehmen aus der Schwefelsäure matt.

Versuche durch sehr langes Umrühren, langes Einleiten von Sauerstoff, Anwendung von ozonisiertem Sauerstoff oder durch Bedecken der Kathode mit einer elektrolytisch niedergeschlagenen Kadmiumschwammschicht ohne Platinzusatz zu noch tieferen Werten als den schon angegebenen 1,492 zu gelangen, blieben erfolglos, obwohl bei einem Teil dieser Versuche eine Messmethode ange-

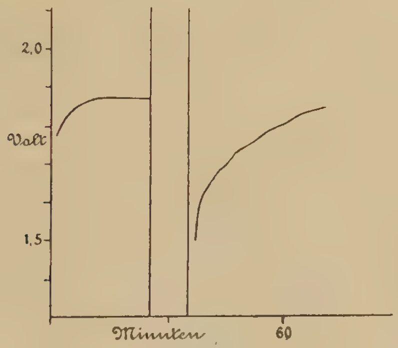

Fig. 5.

wendet wurde, welche erlaubte, den ersten Potentialwert nach etwa einer Sekunde abzulesen.

Unverkennbar deutet jedoch die Gestalt der Potentialkurven solcher Versuche (z. B. Fig. 5) darauf hin, dass das Kathodenpotential im ersten Moment nach dem Einsetzen der Kathode, solange noch keine Ablesung gemacht werden kann, mit einem recht tiefen Werte beginnt. Aber es scheint eben der Kathodenvorgang bei Abwesenheit von Platin sofort wieder diese Wirkung zunichte zu machen.

Wurde die zweifach normale Schwefelsäure, in welche die Kathode, eingetaucht wurde, nicht mit Sauerstoff, sondern mit Wasserstoff umgerührt, so trat ohne Platinzusatz eine anfängliche Potentialerniedrigung von höchstens 0,2 Volt ein. Es ist diese

wohl nicht auf eine Wirkung des Wasserstoffs zurückzuführen, sondern der unvermeidlichen Oxydation der Kathode an der Luft beim Herausnehmen und Wiedereinsetzen zuzuschreiben.

Bleibende Depressionswerte wie 1,325 Volt erhielt ich erst bei Zusatz von 0,02 mg Platin und mehr.

D. Einfluss des Platins auf Bleikathoden.

Das Blei ist wegen seiner hohen Überspannung das wichtigste Kathodenmaterial für die elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Körper geworden. Das Gelingen solcher Reduktionen ist in

Tabelle IV.

Pt	ε	t	ε_1	ε_2	T_2	T
0,006	1,868	175	1,820	—	—	—
0,01	1,970	17	1,982	—	—	0
0,01	1,968	9	1,960	—	—	0
0,02	1,984	9	1,980	1,302	12	67
0,02	1,905	15	1,875	1,397	32	155
0,021	1,861	150	1,794	1,400	34	74
0,025	1,820	128	1,452	1,322	21	—
0,04	1,920	9	1,830	1,391	?	—

erster Linie von der Reinheit der Bleioberfläche abhängig. Schon sehr geringe Mengen von Fremdmetallen, welche sich darauf niederschlagen, setzen die Reduktionswirkung stark herab. Dabei zeigte sich jedoch, dass bei Verunreinigungen mit Kupfer, Silber, Eisen etc. die Reduktion sich nach einiger Zeit wieder erholte, und zwar konnten präparierte Bleikathoden solche Verunreinigung schneller unschädlich machen, wie rauhe. Der gefährlichste Feind der elektrolytischen Reduktion aber ist das Platin; denn schon die geringsten Spuren brachten jede Reduktion sowohl an rauhen, wie präparierten Kathoden scheinbar dauernd zum Stillstand. Im folgenden wird die Wirkung des Platins auf Bleikathoden einer näheren Betrachtung unterzogen.

1. Platinchlorid in den Kathodenraum gebracht.

Es wurde wieder ganz so, wie schon oben bei den Kadmiumkathoden beschrieben, verfahren. Der Zelleninhalt wurde nach kurzer Elektrolyse mit einer zweifach normalen Schwefelsäure vertauscht, die eine bestimmte Menge Platin enthielt. Tabelle IV gibt die Versuchsergebnisse an rauhen Bleikathoden wieder. Wie bisher immer bedeutet Pt die zugesetzte Platinmenge in mg, ε den letzten Elevationswert, t_1 dessen Zeitpunkt, ε_1 den ersten Potentialwert, der nach dem Platinzusatz möglichst schnell abgelesen wurde, ε_2 den tiefsten Depressionswert, T_2 die Zeit zwischen der Ablesung von ε_1 und ε_2 und T die ungefähre Dauer der Depression.

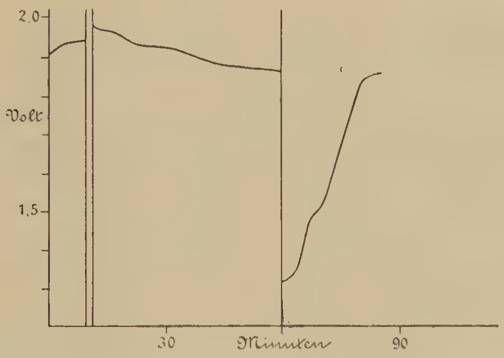

Fig. 6.

Es sind also Platinmengen von 0,02 mg und mehr wirksam. Während aber an Kadmiumkathoden bei Anwendung kleiner Platinmengen die Depression entweder sofort oder gar nicht eintritt, lassen dieselben bei Bleikathoden das Potential langsam[1]) und oft erst nach einiger Zeit zu Depressionswerten herabsinken. Dasselbe Verhalten findet sich bei Polarisation einer Bleikathode ohne Trennung von Anoden- und Kathodenraum, auch hier fällt die Potentialkurve nach der schon öfter zitierten Arbeit von Tafel weniger markant aus, wie beim Kadmium[2]). Bemerkenswert ist noch ein in der Tabelle nicht aufgeführter Versuch mit dem Zusatz von

1) Vgl. Fig. 10 Kurve I dieser Abhandlung.

2) Vgl. Zeitschr. f. phys. Ch. **50**, 678—698, einerseits Fig. 4, 5 und 6 anderseits Fig. 8, 9 und 10.

0,015 mg Platin. Es trat hier die Depression lange Zeit nach dem Zufügen des Platins nicht ein. Erst als für einen Augenblick der Strom unterbrochen wurde, war die Depression sofort da. Fig. 6 illustriert diesen Fall.

Dieser Versuch ist wichtig für die Auffassung der Depressionswirkung als Kombination zweier Faktoren, nämlich einerseits des Kathodenvorgangs und andererseits der Einwirkung des Elektrolyten auf die Kathode. Auch bei Gegenwart von Platin hat zuerst der Kathodenvorgang jene Wirkung des Elektrolyten hintangehalten und erst bei kurzem Öffnen des Stroms, während dessen der Kathodenvorgang eliminiert ist, tritt die Wirkung des Elektrolyten zutage.

Um einen Vergleich der Wirkung von Platin auf rauhe und präparierte Kathoden zu erhalten, liess ich Platinmengen, welche bei rauhen Kathoden keine Depression mehr herbeiführten, auch auf präparierte einwirken. Es brachten sowohl 0,015 wie 0,01 mg Platin, bei Kathoden die mit 0,25 Ampère 10 Minuten präpariert waren, eine deutliche Depression hervor. In einem Falle dauerte bei einer 30 Minuten mit 0,25 Ampère oxydierten Kathode, bei Zusatz von 0,01 mg Platin die Depression sogar 129 Minuten.

Bei Kathoden, die 15 Minuten mit 0,2 Ampère oxydiert, dann 5 Minuten reduziert, und wieder 15 Minuten oxydiert wurden, also ganz besonders gut präpariert waren, war die untere Grenze des Platinzusatzes, mit dem noch eine Depression eintrat 0,004 mg.[1])

2. Platinwirkung ohne Elektrolyse.

Wie beim Kadmium, wurde auch beim Blei in einer Versuchsreihe die rauhe Kathode nach kurzer Polarisation 10 Minuten in 100 ccm zweifach normale Schwefelsäure gebracht, welche kleine Platinmengen enthielt. Bei 0,5 und 1 mg Platin traten nach dem Wiedereinsetzen noch Depressionswerte, wie 1,545 und 1,452 ein. Während des Eintauchens war an der Kathodenoberfläche eine schwache Gasentwickelung sichtbar. Bei Zusatz von 0,4 und 0,05 mg Platin wurde keine Gasentwickelung und keine Depressionswirkung wahrgenommen.

---

[1]) Es stimmt dieser Wert mit dem bei anderer Gelegenheit von Tafel gefundenen Grenzwert der Wirkung des Platins auf die Kaffeinreduktion überein. Zeitschr. f. phys. Ch. **34**, 213, 1900.

Wurde entsprechend verfahren, 120 ccm Schwefelsäure aber mit Sauerstoffblasen umgerührt, so trat bei der Mehrzahl der Versuche bei rauhen, wie auch bei präparierten Kathoden mit 0,06 mg Platin noch die Depression ein, sie war aber bei 0,05 mg nicht mehr deutlich zu konstatieren. Bei Anwendung von 0,06 mg Platin dauerten an rauhen Bleikathoden die tiefen Werte nur wenige Minuten (etwa 3) an, während sie bei mit 0,25 Ampère 10 Minuten lang präparierten Kathoden etwa eine halbe Stunde zu beobachten waren. Es äussert sich also bei dieser Versuchsanordnung die Überlegenheit der präparierten Bleikathoden über die rauhen nicht darin, dass jene schon auf geringere Platinmengen reagieren, sondern in der längeren Dauer der Depression.

Wurde die das Platin enthaltende Schwefelsäure (hier 200 ccm) statt durch Sauerstoffblasen mit dem Rührer in Bewegung gehalten, so lag die Grenze der Wirksamkeit des Platins bei 0,04 mg also etwas tiefer, wie bei der vorangehenden Versuchsreihe. Es mag das daher kommen, dass durch den Rührer die Flüssigkeit energischer in Bewegung gesetzt wird, wie durch Sauerstoffblasen. Da zwischen beiden Versuchsreihen sehr viele andere Versuche mit derselben Kathode ausgeführt worden waren, hatte die Oberfläche des Bleies vielleicht auch eine andere Eigenschaft, z. B. Härte angenommen.

Versuche auch ohne Platinzusatz tiefe Potentialwerte hervorzubringen, hatten nicht den gleichen Erfolg, wie beim Kadmium. Bei einer stark präparierten Kathode und bei Anwendung von ozonisiertem Sauerstoff war der tiefste so erlangte Wert 1,67. Eine geringe Wirkung des Ozons zeigt sich also immerhin.

Wird eine Kathode einige Zeit in platinhaltige Schwefelsäure getaucht, so lässt sich nicht von vorneherein mit Bestimmtheit sagen, ob sich das Platin auf der Kathode niederschlägt, oder ob es ohne sich niederzuschlagen, die Wirkung der Schwefelsäure auf das Blei unterstützt. Um hierüber Aufschluss zu erlangen, wurde zu vier verschiedenen Malen eine jedesmal mit 0,25 Ampère 10 Minuten lang neu präparierte und darauf einige Zeit polarisierte Kathode in 120 ccm zweifach normale Schwefelsäure gebracht, welche anfänglich 0,08 mg Platin (die Grenze der Wirksamkeit wurde oben zu 0,06 mg angegeben) enthielt und mit Sauerstoff

umgerührt wurde. Darauf wurde ihr Potential gemessen. Die Resultate gestalten sich folgendermassen. Es war

nach	dem	ersten	Eintauchen	das	tiefste	Potential $\varepsilon =$	1,302
„	„	2.	„	„	„	„	1,592
„	„	3.	„	„	„	„	1,600
„	„	4.	„	„	„	„	1,711

Bei jedem neuen Eintauchen wird also das Potential der Kathode um einen geringeren Wert erniedrigt, wie das vorhergehende Mal. Es lässt sich das nur so deuten, dass bei jedem Eintauchen eine geringe Menge Platin auf die Kathode niedergeschlagen und somit aus der Schwefelsäure entfernt wird. So verarmt die Schwefelsäure immer mehr an Platin und wird dadurch unwirksamer.

3. Akkumulierung des Platins in Bleielektroden.

Wie in der Einleitung erwähnt ist, wurde schon früher die Beobachtung gemacht, dass stark präparierte Bleikathoden nicht immer gleich zu hohen Potentialwerten zurückkehren. Wurde eine derartige Kathode ohne Zelle im Platintiegel polarisiert, so trat in vielen Fällen überhaupt keine Erholung ein. Es musste das damals so gedeutet werden, dass stark präparierte Kathoden unter Umständen nicht völlig reduziert werden, sondern eine Zwischenstufe der Oxydation hartnäckig beibehalten.

Im Laufe der Arbeit konnte ich in zahlreichen Fällen bemerken, wie bei Kathoden, welche überhaupt einmal mit Platin und Anodenflüssigkeit in Berührung gekommen waren, nach der Präparation das Potential nur langsam zu hohen Werten anstieg. Frisch gegossene, präparierte Bleikathoden erholten sich dagegen stets nach höchstens 1½ Minuten. Es lässt sich diese Erscheinung vollkommen, wie folgt, erklären: Die Erholung des Potentials kommt dadurch zustande, dass das niedergeschlagene Platin entweder bald in einen unwirksamen Zustand übergeht oder aber durch Metalldiffusion in das Innere der Kathode wandert, und dadurch deren Oberfläche frei von Platin wird. Wird eine solche Kathode präpariert, so wird entweder das Platin durch die Oxydation in den wirksamen Zustand zurückgeführt, oder es wird durch die Auflockerung der Kathodenoberfläche eine tiefere Schicht freige-

legt, und somit gelangt das in die Kathode eingedrungene Platin wieder zur Oberfläche.

Die Richtigkeit dieser Anschauung wird durch die folgenden Versuche dargetan. Eine frisch gegossene Kathode wurde 30 Minuten mit 0,3 Ampère präpariert. Wurde sie nun polarisiert, so erlangte das Kathodenpotential schon nach $1^1/_2$ Minuten einen hohen Elevationswert (1,972 Volt), während nach einer halben Minute noch 1,29 Volt abgelesen worden war. Wurde diese Kathode 15 Stunden ohne Trennung von Anoden- und Kathodenraum weiter polarisiert, so zeigte sie natürlich Depressionswerte, welche aber nach Zwischenschaltung einer Zelle in Elevationswerte übergingen. Wurde die Kathode jetzt schwach (ohne Seesand) abgerieben, wieder präpariert und in der Zelle in frischer Schwefelsäure polarisiert, so erholte sich das Kathodenpotential im Sinne der Tabelle V.

Tabelle V.

Zeit	Kathoden-potential	Zeit	Kathoden-potential
$^3/_4$	1,320	30	1,438
1,5	1,352	40	1,460
3	1,368	50	1,520
5	1,390	60	1,585
10	1,422	70	1,810
20	1,422		

Es braucht die Kathode jetzt über eine Stunde bis sie ein hohes Potential erreicht. Bei einer Wiederholung verlief dieser Versuch in ganz gleicher Weise. Ebenso kehrte eine neue Kathode, welche rauh 10 Minuten in 100 ccm zweifach normale, 1 mg Platin enthaltende Schwefelsäure getaucht worden war, und darauf bis zur Erlangung eines hohen Potentialwertes polarisiert wurde, nach der Präparation nur langsam zu hohen Potentialwerten zurück.

Dieser Versuch ist gleichzeitig ein neuer Beweis, dass beim Eintauchen einer Kathode in Platin haltige Schwefelsäure sich wirklich Platin niederschlägt.

E. Einfluss des Platins auf Silberkathoden.

Wie Tafel in seiner Arbeit „Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwickelung" gefunden hat, zeichnet sich das Silber durch eine ganz besondere Labilität aus. Wurden Anode und Kathode nicht durch eine Zelle getrennt, so wurden Elevationswerte nur während des Bruchteils einer Minute beobachtet. Ich konnte dies durch einen neuen Versuch bestätigen.

Werden Silberkathoden mit Zwischenschaltung einer Zelle polarisiert, so setzt das Kathodenpotential, wenn die Kathode genügend abgerieben ist, nach meinen Beobachtungen meist mit einem Wert von etwa 1,5 Volt ein, sinkt kurze Zeit und steigt

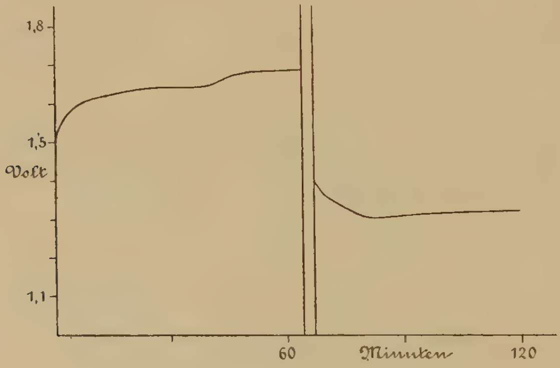

Fig. 7.

dann ganz langsam auf einen Wert, der zwischen 1,665 uud 1,755 Volt liegt. Das anfängliche Fallen des Potentials, welches übrigens nicht immer beobachtet wurde, lässt sich wohl auf ganz geringe Spuren von Verunreinigungen (vielleicht Platin) zurückführen, welche nach einiger Zeit von der Silberkathode unschädlich gemacht werden.

Vor jedem Versuch musste die Silberkathode erst $^1/_2$ bis $2^1/_2$ Stunden polarisiert werden, da sie, wie eben gesagt, ihren Elevationswert nur langsam erreicht.

Es wurde zunächst das Platin durch Vertauschung des Zelleninhalts zugefügt. 0,01 und 0,001 mg Platin erniedrigen das Kathodenpotential von etwa 1,7 Volt auf 0,937 und 1,055; aber auch noch

0,0001 mg Ptatin erwies sich als wirksam, wie Fig. 7 zeigt, und erst bei 0,00001 mg war keine Wirkung mehr zu konstatieren. Wurde

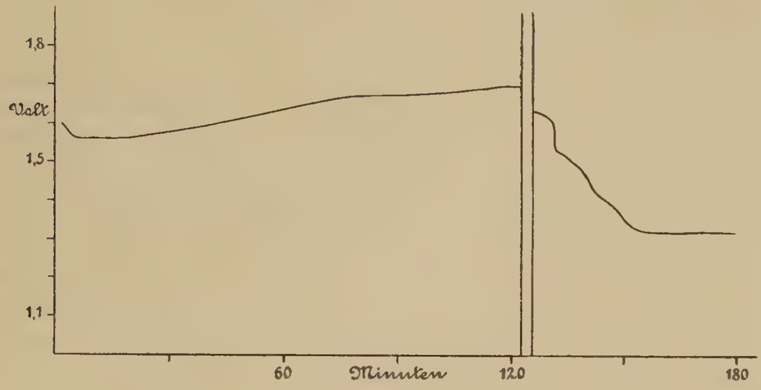

Fig. 8.

das Platin nicht durch Vertauschung des Zelleninhalts, sondern in 1 ccm zweifach normaler Schwefelsäure zugegeben, so sank das Potential langsam zu Depressionswerten herab. (Vergleiche Fig. 8.)

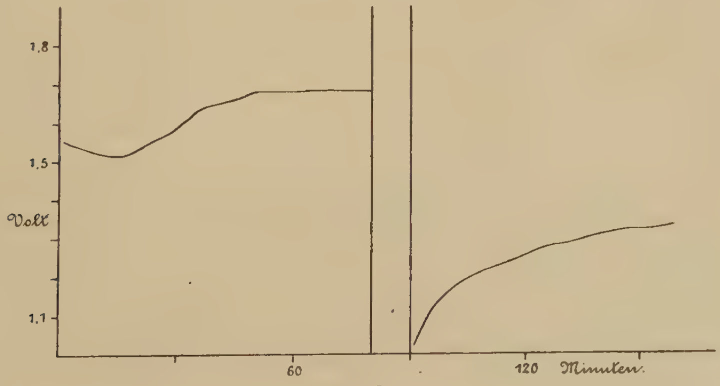

Fig. 9.

Wurde die Silberkathode in derselben Weise, wie beim Kadmium und Blei beschrieben, in 120 ccm Schwefelsäure gebracht, welche 0,0001 mg Platin enthielt und mit Sauerstoff umgerührt wurde, so wurde das Kathodenpotential etwa auf 1,1 Volt herabgedrückt. Fig. 9 veranschaulicht einen dieser Versuche.

Enthielt die Schwefelsäure kein Platin oder nur 0,00001 mg, so wurde das Potential nur um 0,2 Volt erniedrigt. Durch ozonisierten Sauerstoff wurde das Potential in einem Versuch von 1,722 auf 1,473 Volt herabgedrückt.

Bei allen Versuchen an Silberkathoden geht die Elevation des Kathodenpotentials im Gegensatz zu Blei und Kadmium nur äusserst langsam vor sich, so dass eine völlige Erholung nicht abgewartet werden konnte.

Es sind beim Silber, wie die vorangehenden Versuche zeigen, schon ganz erstaunlich geringe Platinmengen in der Lage das Kathodenpotential sehr stark zu erniedrigen. Es erscheint jetzt nicht mehr ganz unmöglich, dass so ausserordentlich geringe Spuren sich vom Platintiegel innerhalb des Bruchteils einer Minute ablösen und an der Kathode die Depression hervorrufen.

III. Wirkung des Goldes auf das Kathodenpotential.

Machen wir trotz aller Einwände, welche im Vorausgehenden dagegen geltend gemacht werden, die Annahme, die Depression käme durch Umhüllung der Kathode mit einer dünnen Platinhaut zustande, so müssten alle Metalle, welche ein besonders niedriges Kathodenpotential besitzen, auch quantitativ ungefähr dieselbe Wirkung wie das Platin ausüben. Wie durch die folgenden Versuche ermittelt wurde, kommt ein solches niedriges Kathodenpotential mit Goldschwamm überzogenen Goldkathoden zu.

Eine zylindrische Goldkathode von 1 cm Durchmesser wurde gut abgerieben, durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure entfettet und in einer Lösung von 1 Teil Goldchlorid in 50 Teilen Wasser mit 2 Ampère pro qdm 10 Minuten vergoldet, wodurch ein gleichmässig brauner Goldschwamm entstand. Die Elektrode wurde dann mit Wasser gewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet.

Diese Kathode wurde mit 1 Ampère pro 10 qcm im Platintiegel unter Trennung von Anoden- und Kathodenraum polarisiert. Das Kathodenpotential stieg anfänglich etwas, blieb aber dann bis zu Ende des Versuches (100 Minuten lang) auf 1,026 Volt konstant.

Zu einem andern Versuch wurde die Goldkathode 30 Minuten in derselben Goldlösung vergoldet. Das Kathodenpotential betrug

unter denselben Verhältnissen wie oben nach der 15. Minute 0,858 Volt und stieg bis zur 58. Minute auf 0,870. Hier wurde die Kathode herausgenommen, getrocknet und die Vergoldung zum Teil mit Watte abgerieben. Nach dem Wiedereinsetzen zeigte sich das Potential 0,960, welches in 110 Minuten auf 0,982 Volt stieg.

Trotzdem also eine sorgfältig mit Goldschwamm überzogene Goldkathode sehr tiefe Potentiale zeigt, sind die durch Goldzusatz bei der Elektrolyse mit Kadmium-, Blei- und Silberkathoden hervorgebrachten Wirkungen gegen die durch Platin hervorgebrachten ungleich geringfügiger.

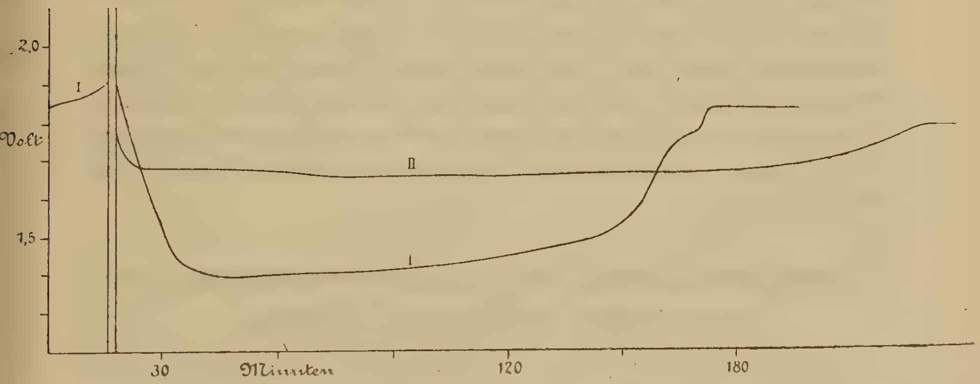

Fig. 10.

So wurde das Kathodenpotential einer Kadmiumkathode nur von 1,876 auf 1,638 Volt herabgedrückt. Weitere 0,2 mg erniedrigten das Potential auf 1,592 Volt. Dagegen brachten, wie aus Tabelle I hervorgeht, noch 0,004 mg Platin eine Depression von 1,940 auf 1,342 Volt hervor, welche auch bei Anwendung der 50fachen Menge Platin nicht wesentlich anders gefunden wurde.

An einer rauhen Bleikathode erniedrigten 0,08 mg Gold das Potential um 0,3 Volt. Fig. 10 Kurve II gibt den Verlauf des Versuches wieder.

Diese Kurve hat mit der durch 0,2 mg Platin hervorgebrachten Kurve I zwar einige Ähnlichkeit, aber es werden trotz des grösseren

Goldzusatzes nicht annähernd so tiefe Potentiale erreicht, wie beim Platin, auch ist der Aufstieg langsamer und führt nicht sofort zu Elevationswerten zurück.

Auch an der gegen Platin so hoch empfindlichen Silberkathode brachten 0,08 mg nur eine Erniedrigung von 1,574 auf 1,362 Volt hervor, während noch 0,001 mg Platin das Potential auf 1,1 Volt brachte.

Wurde eine Silberkathode 10 Minuten lang in einem Bade, das 0,2 mg Gold in 120 ccm 2 normaler Schwefelsäure enthielt mit Sauerstoff behandelt, so zeigte sich eine schwache Depression, welche ganz wesentlich geringer war, als die unter gleichen Bedingungen von 0,0001 mg Platin, also $^1/_{2000}$ der Goldmenge erzeugte.

Man kann vielleicht aus den eben beschriebenen Versuchen den Schluss ziehen, dass auch dem Golde eine ähnliche katalytische Wirkung zukommt wie dem Platin, nur in viel geringerem Masse. Sicher aber scheint mir in ihnen ein weiterer Beweis dafür zu liegen, dass es sich tatsächlich beim Platin um eine katalytische Wirkung handelt.

Zusammenfassung der für das Verständnis der Depression wichtigen Resultate.

Für die Identität der Anodenflüssigkeit mit einer verdünnten Schwefelsäure, welche geringe Mengen Platin gelöst enthält, lassen sich nach dem Vorausgehenden folgende Gründe anführen.

1. Anodenflüssigkeit sowie verdünnte Schwefelsäure, die bestimmte sehr geringe Mengen von Platin enthält, erniedrigt, an die Kathode gebracht, deren Potential verhältnismässig sehr stark. Doch tritt bei längerer Fortsetzung der Polarisation wieder eine Erholung ein. Überhaupt gleicht sich der zeitliche Verlauf des Potentials vollkommen.

2. Sowohl Anodenflüssigkeit, wie platinhaltige Schwefelsäure bleiben wirksam, wenn die Schwefelsäure mit Baryumverbindungen entfernt, die Flüssigkeit eingedampft und der stark erhitzte Rückstand in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen wird.

3. Eine an einer Bleianode hergestellte Anodenflüssigkeit vermag die Depression nicht hervorzubringen.

4. Aus der Arbeit von Tafel „Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwickelung“ geht hervor, dass rauhe Bleikathoden gegen Anodenflüssigkeit am wenigsten empfindlich sind. Wird nämlich eine Bleikathode im Platintiegel ohne Zelle polarisiert, so tritt die Depression erst nach 5 bis 6 Stunden ein, bei Kadmiumkathoden nach 40 bis 130 Minuten und bei den hochempfindlichen Silberkathoden schon nach dem Bruchteil einer Minute. Die gleiche Ordnung fand ich auch in der Wirksamkeit von Platinmengen. Es tritt die Depression gerade noch ein bei einem Zusatz von 0,02 mg Platin für rauhes Blei, 0,004 mg Platin für Kadmium, 0,0001 mg Platin für Silber.

5. Es gelang den chemischen Nachweis für die Anwesenheit von Platin in der Anodenflüssigkeit sowohl als in einer Kathode, die sehr lange ohne Trennung von Kathoden- und Anodenraum polarisiert war, zu erbringen.

Für eine katalytische Wirkung des Platins lassen sich folgende Gründe geltend machen.

1. So geringe Platinmengen, wie sie namentlich beim Silber in Anwendung kamen, können die Kathode nicht in eine solche Schicht von Platin einhüllen, dass dadurch ein so niedriges Potential entsteht. Wäre dem doch so, dann müssten auch Spuren von Gold in annähernd gleichem Grade die Wirkung des Platins ausüben, da ja auch das Gold nur eine geringe Überspannung besitzt.

2. Die Tiefe der Depression ist bis zu einer gewissen Grenze von der Menge des zugesetzten Platins unabhängig. Bewiesen wurde dies wenigstens am Kadmium, da hier Platinmengen von 0,004 bis 5 mg Potentialwerte hervorbrachten, welche von 1,3 Volt im allgemeinen nicht sehr abwichen. Es lässt sich dies so erklären, dass jedesmal dieselbe chemische Veränderung an der Kathodenoberfläche vorgeht.

3. Sehr auffällig ist, dass bei Blei- und Kadmiumkathoden, welche in Platin haltige Schwefelsäure, die nicht bewegt wird, getaucht werden, die Depression beim Wiedereinsetzen nur dann eintritt, wenn sich während des Eintauchens an der Kathode eine Gasentwickelung zeigte. Dies weist daraufhin, dass durch das Platin eine Einwirkung der Schwefelsäure auf die Kathode unterstützt wird.

4. Am Kadmium wurde auch ohne Platin allein durch die Wirkung des Sauerstoffs eine der Depression ähnliche Erscheinung hervorgerufen.

5. Auf eine katalytische Wirkung des Platins, welche andere Metalle nicht besitzen, weist auch der Umstand, dass das Platin im Gegensatz zu andern metallischen Zusätzen gegen präparierte Kathoden wirksamer ist, wie gegen rauhe.

6. Endlich deuten so labile Zustände, wie sie an einer rauhen Bleikathode konstatiert werden konnten, bei der die plötzliche Depression lange nach dem Platinzusatz erst durch ein kurzes Unterbrechen des Stromes eintrat, auf einen Kampf zwischen der Wirkung des Platins, welches die Kathodenoberfläche wahrscheinlich mit Hilfe der Schwefelsäure zu verändern sucht, und zwischen dem Kathodenvorgang, der die Kathode in ihren früheren Zustand zurückzuführen sucht.

Welche Verbindung sich an der Kathodenoberfläche durch die Schwefelsäure unter dem die Reaktion beschleunigenden Einfluss des Platins bildet, ist schwer zu entscheiden, vielleicht ist es ein Oxyd, oder ein schwefelsaures Salz, vielleicht auch eine Wasserstoffverbindung.

Die merkwürdige Erscheinung der Erholung lässt sich, wie schon früher gesagt dahin erklären, dass das Platin nach einiger Zeit unwirksam wird, oder unter Wirkung des Stromes in das Innere der Kathode hineindiffundiert.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis dieser Arbeit besteht in dem erstmaligen, experimentellen Beweis, dass während der Elektrolyse von Schwefelsäure auch bei Anwendung von Gleichstrom und bei kleiner anodischer Stromdichte Platin an der Anode in Lösung geht. Für andere viel kompliziertere Stromverhältnisse konnte die Löslichkeit des Platins in Schwefelsäure schon früher erwiesen werden. So fand Margules[1]), dass das Platin bei Anwendung alternierender Ströme, deren Stromstärke in der einen Richtung überwog, an der Elektrode sich auflöste, welche für den stärkern Strom die Anode bildete. Ruer[2]), der diese Arbeit wieder aufnahm, glaubte konstatieren zu können, dass Platin weder bei An-

---

1) Wied. Ann. **65**, 629, **66**, 540.

2) Zeitschr. f. phys. Ch. **44**, 81 (1903).

wendung von Gleichstrom noch von Wechselstrom in 66 prozentiger Schwefelsäure sich merklich auflöst, wenn nur bei letzterem der Luftsauerstoff ausgeschlossen ist. Nur bei einer Kombination von Gleichstrom und Wechselstrom, oder bei Wechselstrom bei gleichzeitiger Gegenwart eines Oxydationsmittels gelang es ihm unter günstigen Bedingungen sogar relativ ziemlich grosse Mengen Platin in Lösung zu bringen.

Nur Leod[1]) beobachtete, dass auch bei Anwendung von Gleichstrom (in 45 prozentiger Schwefelsäure) die Platinanode korrodiert wurde, und Platin sich an der Kathode niederschlug; aber er verwandte dabei ganz enorme Stromdichten etwa 50 Ampère pro qcm.

---

1) Journ. Chem. Society **49**, 591 (1886).

Lebenslauf.

Ich, Hamilkar Hermann Bruno Emmert, protestantischer Konfession, bin geboren am 15. Mai 1880 zu Karlstadt a. M. als Sohn des verstorbenen kgl. Bezirksamtsassessors Friedrich Emmert und seiner Gattin Sophie geb. von Fölkersahm. In Würzburg besuchte ich die Volksschule und das alte humanistische Gymnasium, welches ich im Jahre 1900 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Ich wandte mich dem Studium der Chemie zu. Vom Herbst 1900 bis Ende des Sommers 1901 studierte ich an der Universität zu Berlin, dann je ein Semester an den Universitäten zu Würzburg und München. Im Wintersemester 1902/03 und Sommersemester 1903 war ich an der Universität zu Göttingen immatrikuliert. Ausserdem beteiligte ich mich während der Osterferien des Jahres 1903 an einem Ferienkurs, den Herr Dr. Luther im physikalisch-chemischen Institut zu Leipzig abhielt. In Göttingen bestand ich das Verbandsexamen, sowie das Ergänzungsexamen über physikalisch-chemische Methoden. Im Oktober 1903 bezog ich die Universität zu Würzburg, wo ich auf Anregung von Herrn Professor Tafel die vorliegenden Arbeiten unternahm. Seit Herbst 1904 bin ich Assistent am chemischen Universitätslaboratorium zu Würzburg.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen, bezw. Praktika der Herren Professoren und Dozenten

in Berlin: E. Fischer, Gabriel, Hensel, Marcuse, Menzer, R. J. Mayer, Rosenheim, Schwarz, Schwendener, Warburg;

in München: Cornelius, Graetz, K. Hofmann, Piloty, Pringsheim;

in Göttingen: Bose, Coehn, Kötz, Nernst, Riecke, Simon, Stark, Wallach;

in Würzburg: Beckenkamp, Hantzsch, Ley, Manchot, Medicus, Reitzenstein, Seitz, Tafel, Wien, Wislicenus.

Allen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Die mündliche Doktorprüfung fand am 9. Mai 1905 statt.